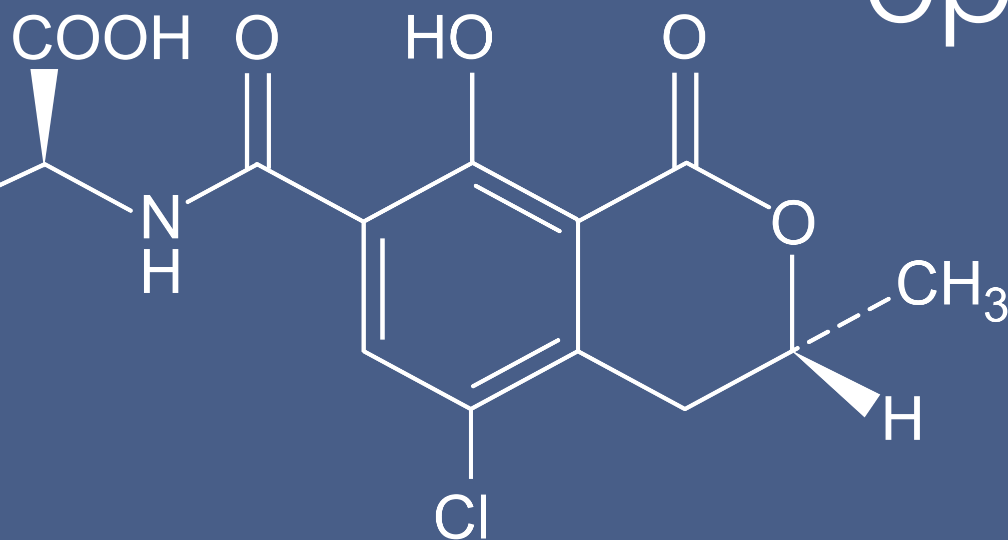
Bojan Šarkanj
Dubravka Kipčić
Đurđa Vasić-Rački
Frane Delaš
Kata Galić
Marijan Katalenić
Nino Dimitrov
Tomislav Klapec

Kemijske i fizikalne opasnosti u hrani



Bojan Šarkanj
Dubravka Kipčić
Đurđa Vasić-Rački
Frane Delaš
Kata Galić
Marijan Katalenić
Nino Dimitrov
Tomislav Klapec

Kemijske i fizikalne opasnosti u hrani



Osijek, 2010.

KEMIJSKE I FIZIKALNE OPASNOSTI U HRANI

Nakladnik:
Hrvatska agencija za hranu (HAH)

Za nakladnika:
Dr. sc. Zorica Jurković

Autori:
Prof. dr. sc. Đurđa Vasić-Rački
Prof. dr. sc. Kata Galić
Prof. dr. sc. Frane Delaš
Prof. dr. sc. Tomislav Klapec
Mr. sc. Dubravka Kipčić
Mr. sc. Marijan Katalenić
Nino Dimitrov, dipl. ing.
Bojan Šarkanj, dipl. ing.

Urednica izdanja:
Brigita Hengl, dr. med.vet.

Uredništvo izdanja:
Znanstveni odbor za biološke, kemijske i fizikalne opasnosti u hrani
Prof. dr. sc. Albert Marinculić
Prof. dr. sc. Kata Galić
Dr. sc. Boris Habrun
Prof . dr. sc. Frane Delaš
Prof. dr. sc. Đurđa Vasić - Rački
Diana Brlek – Gorski, dr. med.

Recenzenti
- za cijelu knjigu:
Prof. dr. sc. Nada Vahčić
-za dijelove *Toksikanti biljnog i animalnog podrijetla, Onečišćivači iz okoliša* osim pesticida*, Toksikanti u namirnicama, hrani i vodi dospjeli ili nastali tijekom proizvodnje, obrade ili čuvanja, fizikalne opasnosti:*
Prof. dr. sc. Branimir Šimić
-za Pesticidi, Onečišćivači iz materijala i predmeta u dodiru s hranom, Prehrambeni aditivi:
Mr. sc. Vjera Haberle
-za *Mikrobni toksini:*
Dr. sc. Maja Peraica

Lektorica:
Branka Horvat, prof.

Grafička obrada i dizajn:
Grafika d.o.o.

Tisak:
Grafika d.o.o.

Naklada:
300 primjeraka

Godina izdavanja: 2010.

CIP zapis dostupan u računalnom katalogu Gradske i sveučilišne knjižnice Osijek pod brojem 121210027
ISBN: 978-953-55680-2-5

Napomena autora:
Autori su dali prikaz trenutačno dostupnih znanstvenih spoznaja te rezultati naknadnih istraživanja mogu učiniti nevažećima neke od navedenih informacija.

Sadržaj

PREDGOVOR NAKLADNIKA

Knjiga *Kemijske i fizikalne opasnosti u hrani* nastala je na inicijativu *Znanstvenog odbora za biološke, kemijske i fizikalne opasnosti* Hrvatske agencije za hranu (HAH).

I ova knjiga kao i naše ostale publikacije nastala je u svrhu kontinuirane edukacije potrošača, a što je jedna od temeljnih zadaća HAH-a. Želja nam je ovom knjigom upoznati širu javnost s kemijskim i fizikalnim tvarima, koje se mogu naći u hrani, jasno naglašavajući njihove karakteristike, razloge uporabe te mogući utjecaj na zdravlje ljudi.

Danas je primjena kemijskih tvari u hrani regulirana zakonskim propisima koji su usklađeni s propisima Europske unije (EU). Propisi EU podložni su stalnoj evaluaciji usko specijaliziranih znanstvenika i stručnjaka koji ujedinjeni putem Europske agencije za sigurnost hrane (EFSA), praćenjem promjena prehrambenih navika stanovništva, kontinuirano donose prijedloge za izmjene postojećih dozvoljenih maksimalnih količina unosa kemijskih tvari putem hrane. Sve to predstavlja dodatno jamstvo sigurnosti hrane kako u Europi, tako i u našoj zemlji.

Sadržaj knjige podijeljen je na nekoliko poglavlja. U poglavlju *Prirodni toksini* obrađeni su toksikanti biljnog i animalnog podrijetla te mikrobni toksini. U poglavlju *Onečišćivači iz okoliša* dan je prikaz industrijskih onečišćivača, teških metala, radioaktivnih elemenata, arsena, selenija, fluora, joda, nitrita i nitrata te pesticida. Poglavlje *Toksini u namirnicama, hrani i vodi dospjeli ili nastali tijekom proizvodnje, obrade ili čuvanja* bavi se kemijskim opasnostima kao što su akrilamid, kloropropanol, nusprodukti dezinfekcije vode, ostaci veterinarskih lijekova i slične kemijske tvari. U poglavlju *Onečišćivači iz materijala i predmeta u dodiru s hranom* opisani su metali, slitine, monomeri i nanočestice. Posljednje poglavlje vezano za kemijske opasnosti je *Prehrambeni aditivi* u kojemu su opisani dozvoljeni aditive i krivotvorenje s aditivima, zamjenskim sirovinama i nedozvoljenim tvarima. Na kraju knjige nalazi se poglavlje o fizikalnim opasnostima u hrani.

Prije gotovo godinu i pol dana, kada se krenulo u ovaj projekt, zamišljeno je da knjigu, kao dobar izvor informacija, mogu koristiti srednjoškolci, studenti, prehrambeni tehnolozi i laboratorijsko osoblje. Činjenica koja ide u prilog objavljivanju ove knjige je velika odgovornost koja pri odabiru hrane u današnjem vremenu neminovno leži na samim potrošačima. Potrošači moraju biti dobro informirani i educirani kako bi u masi mnogobrojnih informacija (koje im se nude putem dnevnih novina, različitih časopisa, radija, televizije te putem nezaobilaznog interneta) mogli sami procijeniti koja je informacija ispravna i vrijedna pažnje, a koja ne.

Svjesni smo kako „znati" postaje novo „biti". No, samo na prikladan način prenesena informacija može naći svoj put do krajnjeg potrošača.

Nadamo se da smo ovom knjigom uspjeli približiti znanstvene činjenice širem krugu potrošača te da će ona biti putokaz u trenucima potrebe za pouzdanom, jasnom, razumljivom, ali nedvojbeno znanstveno utemeljenom informacijom.

Zahvaljujemo uvaženim autorima, recenzentima i lektorici na uložnom trudu te na doprinosu članovima Znanstvenog odbora za biološke, kemijske i fizikalne opasnosti, bez kojih ova knjiga ne bi ugledala svjetlo dana.

Dr.sc. Zorica Jurković

znanstvena savjetnica

ravnateljica Hrvatske agencije za hranu

Osijek, studeni 2010.

UVOD

Mnoge sirovine u prehrambenoj industriji sadrže kemijske tvari, koje, zbog svoje toksičnosti, ako se konzumiraju u velikim količinama, mogu uzrokovati zdravstvene probleme. Kuhanjem ili pripremom hrane takvi se spojevi mogu ukloniti ili inaktivirati. Međutim, u posljednjih stotinjak godina neki su kemijski spojevi poseban problem u procesu prerade hrane, kao npr. trans-masne kiseline, nastale kemijskom hidrogenacijom nezasićenih masti ili 3-monoklorpropandiol zbog kemijske hidrolize proteina (nastajanjem HVP-hidroliziranih biljnih proteina). Problem je i akrilamid, koji nastaje tijekom prerade hrane, a i migracija sastojaka ambalaže. Druge rizične komponente uglavnom se slučajno pojavljuju tijekom korištenja sirovina za proizvodnju hrane. Ponekad ih je nemoguće izbjeći, a također se mogu nalaziti u većim ili manjim količinama, ovisno o okolišu, proizvodnome procesu i načinu čuvanja. Osim prirodnih toksina (biljni, animalni, mikrobni), to su, primjerice, nitrati koji se nakupljaju u lišću biljaka, teški metali u morskim plodovima itd.

U svemu tome teže je predvidjeti ili kontrolirati namjerno prouzročene kemijske i fizikalne opasnosti, koje uzrokuju različite bolesti ili nastaju zbog dodavanja nedopuštenih sastojaka u hranu (npr. za pojačavanje boje hrane).

Kemijske i fizikalne opasnosti se, prema tome, mogu podijeliti u četiri velike skupine: (1) Prirodni toksini; (2) Onečišćivači iz okoliša; (3) Onečišćivači nastali tijekom prerade ili čuvanja hrane i (4) Namjerno dodani onečišćivači.

Iz kratkoga pregleda može se uočiti postojanost različitih kemijskih i fizikalnih opasnosti koje se mogu unijeti u hranu ili su povezane s hranom. To se može kontrolirati praćenjem uvjeta u okolišu i kakvoće ulaznih sirovina, te nacionalnim ili međunarodnim zakonskim propisima kojima se definiraju maksimalna ograničenja. Tako postavljena ograničenja, ovisno o specifičnostima, mogu se razlikovati u različitim dijelovima svijeta, ali se općenito uzimaju u obzir tri bitna kriterija:

- Toksikološki dokazi – Koliko se smatra da je neki onečišćivač toksičan i koliko su pouzdani dokazi za tu tvrdnju?
- Dobra proizvođačka praksa – Što se, tehnološki gledano, može postići i koliko to košta?
- Analitičke mogućnosti – Koja je granica detekcije ili kvantifikacije?

U svakome slučaju, na prvome je mjestu sigurnost potrošača, a maksimalna su ograničenja najčešće postavljena na približno 100 puta manju vrijednost od utvrđene vrijednosti toksičnoga djelovanja. Međutim, maksimalna su ograničenja utvrđena samo ako se mogu i dokazati (analizirati). Nadalje, čak i ako je onečišćivač blago toksičan, ta se razina toksičnosti može značajno smanjiti primjenom dobre proizvođačke prakse. Takav se pristup naročito primjenjuje kod većine pesticida, dok će pristup dobre poljoprivredne prakse (uključujući ispravne režime primjene i pogodne intervale između primjene pesticida i žetve) izbjeći pojavu rezidua.

Gornje granične vrijednosti kemijskih tvari najčešće su različite za različite vrste hrane. No, nije neophodno specificirati maksimalna ograničenja u slučajevima gdje se ne očekuje da takve kemikalije budu prisutne u hrani. Nasuprot tome, kod neke hrane izrazito teško je postaviti ograničenja te se iz toga razloga navode maksimalna ograničenja na osnovi onoga što se realno očekuje. U Europi, specifični slučaj predstavlja npr. visoka razina nitrata u povrću (špinat i salata), za koje su postavljena takva ograničenja. Međutim, razina onečišćenja može varirati ovisno o uvjetima rasta i godišnjem dobu te su, stoga, postavljena i različita ograničenja za različite situacije. Uobičajene vrijednosti su od 2000-3000 ppm.

Stoga, zbog nadmetanja na svjetskome tržištu hrane, s ciljem zaštite potrošača, proizvođači su u obvezi razviti i primijeniti prikladne sustave praćenja kakvoće, koji će moći riješiti nedostatke prisutne u zakonodavstvu te zadovoljiti osnovne i posebne zahtjeve potrošača. Vrlo je bitno da se s ciljem uspostave povjerenja između proizvođača i potrošača, kroz osiguranje kemijske i fizikalne sigurnosti i kakvoće hrane, uspostavi sustav s logičnim slijedom upravljanja kakvoćom i kontrolom opasnosti (HACCP), koji uključuje kontrolu sirovina, kontrolu proizvodnje i pripreme hrane (namirnica) te edukaciju osoblja koje je u neposrednome kontaktu s hranom (namirnicama).

Cilj ovoga priručnika je da se široj populaciji predstave mogući izvori kemijskih i fizikalnih opasnosti u hrani, koji mogu nepovoljno utjecati na zdravlje potrošača. Iznošenje svih mogućih rizika gotovo je nemoguće pa su, stoga, navedeni samo odabrani primjeri, kako bi se prikazao spektar potencijalnih rizika. U priručniku su predočeni mnogi, tipični rizici, koji se mogu svakodnevno pojaviti u prehrambenoj industriji i predstavljaju opasnosti po zdravlje krajnjega korisnika - potrošača.

S druge strane, željeli smo razjasniti i neke zablude kojima su potrošači izloženi te podastrijeti znanstveno utemeljene dokaze o sigurnosti kemijskih dodataka hrani, dobroj proizvođačkoj praksi te čvrstoj zakonskoj regulativi, kojom je dodatno osigurana sigurnost prehrambenih proizvoda.

prof. dr. sc. Frane Delaš

PRIRODNI TOKSINI

prof. dr. sc. Tomislav Klapec

Toksikanti biljnoga podrijetla

Tvari iz biljaka koje su svojstveno štetne te one koje mogu imati pozitivan ili negativan učinak na organizam, ovisno o dozi i drugim okolnostima, nazivaju se toksikantima. Toksikanti, dakle, uključuju i toksine koji su toksikanti prirodnog podrijetla tj. proizvode ih živi organizmi upravo radi njihova toksičnog djelovanja (alge, plijesni, bakterije, biljke, životinje, gljive). Većina biljaka koje se koriste u ljudskoj prehrani proizvodi tvari koje se nazivaju *biljnim* ili *prirodnim pesticidima*, kao zaštitu od patogena i herbivora. Riječ je o velikome broju različitih kemijskih spojeva (alkaloidi, glukozinolati, cijanogeni glikozidi, aminokiseline, peptidi, terpenoidi, fenoli i sl.), čije nakupljanje u biljnim tkivima potiče stres, poput izloženosti herbicidima, oštećenja tkiva, hladnoće itd. Uobičajenom se prehranom unosi 5000 – 10000 različitih biljnih spojeva i ukupan unos biljnih pesticida otprilike je deset tisuća puta viši od unosa sintetskih. Za mnoge biljne pesticide dokazano je karcinogeno djelovanje, ako se podvrgnu istim testovima kojima se podvrgavaju sintetski pesticidi prije autorizacije (npr. od otprilike 1000 spojeva u kavi, samo 30 je testirano na karcinogeni učinak, a od tih je 21 bio pozitivan). Mnogi su od tih spojeva u stanju potaknuti tjelesne mehanizme zaštite i popravka (to je tzv. hormeza) te mala i umjerena izloženost može imati sveukupan pozitivni učinak na ljudski organizam. Hormetička hipoteza mogla bi objasniti nesklad između činjenice da voće i povrće sadrži veliki broj i količine prirodnih pesticida i rezultata brojnih epidemioloških studija koje su utvrdile da povećana konzumacija voća i povrća smanjuje rizik raka i drugih kroničnih bolesti. Općenito, uobičajena konzumacija najčešće ne dovodi do trovanja, dok su štetni učinci najčešće posljedica dugotrajne i/ili pretjerane konzumacije biljne namirnice, neuobičajeno visokih razina ili snažne toksičnosti određenoga toksina ili, pak, nasljedne osjetljivosti na isti. U nastavku su navedeni najznačajniji predstavnici s obzirom na značaj, u smislu raširenosti konzumacije i/ili toksičnosti. Opće primjenjivi pristupi smanjenja rizika prila-

građeni su specifičnome biljnome toksinu i uključuju edukaciju i prehrambeno savjetovanje potrošača, propise koji zabranjuju proizvodnju ili distribuciju te primjenu klasičnoga križanja ili genetskog inženjeringa, zbog potiskivanja ili inhibicije određenoga biosintetskoga puta.

LEKTINI

Lektini su skupina proteina i glikoproteina koji imaju sposobnost vezanja određenih ugljikohidrata. Prije su se ti biljni proteini nazivali i fitohemaglutininima, jer, vezanjem za ugljikohidrate, stanične stijenke prouzročuju aglutinaciju (sljepljivanje u nakupine) eritrocita te se koriste za određivanje krvnih grupa. Poznati lektini su PHA (eng. *Phaseolus vulgaris* agglutinin) iz graha, ricin iz ricinusa, WGA (eng. wheat germ agglutinin) iz pšenice, PSA (eng. *Pisum sativum* agglutinin) iz graška, GNA (eng. *Galanthus nivalis* agglutinin) iz visibabe itd. Zbog njihovih pesticidnih učinaka, genetskim se inženjeringom ispituje mogućnost pojačane produkcije nekih od navedenih i drugih lektina u poljoprivrednim kulturama (npr. duhan), zbog zaštite od nematoda, plijesni i kukaca.

IZVORI U HRANI

Najznačajniji izvori lektina u prehrani su mahunarke (grah, grašak, soja, leća itd.), krumpir, rajčica, bobičasto voće, žitarice, orasi i sl.

ZDRAVSTVENI RIZICI

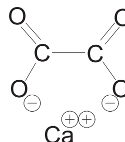
Mnogi proteini te skupine prilično su otporni na razgradnju u probavnome traktu, što im povećava vjerojatnost štetnog učinka, ali i apsorpcije (endocitozom). Vežu se za stanice epitela crijeva, prouzročujući odumiranje tih stanica, što rezultira probavnim tegobama (mučnina, povraćanje, proljev). Uočeno je i zaostajanje u rastu kod životinja kronično hranjenih nekuhanim mahunarkama. Također, utvrđena je prisutnost lektina u različitim organima tijela nakon unosa hranom, što pojedini autori povezuju s mogućnošću štetnih imunoloških (autoimune bolesti) i drugih toksičnih učinaka i izvan probavnoga trakta.

STRATEGIJE SMANJENJA RIZIKA

Termičkom obradom (kuhanjem) toksični se učinci lektina poništavaju, zbog denaturacije proteinske molekule.

OKSALATI

Soli oksalne kiseline u pojedinim se biljkama nalaze u velikim količinama, najčešće u obliku topljivih natrijevih ili kalijevih i netopljivih kalcijevih soli (Slika BTox01).



Slika BTox01 *– Strukturna formula kalcij oksalata*



Slika BTox02 *– Špinat, jedan od najznačajnih izvora oksalata*

IZVORI U HRANI

Oksalata ima u špinatu (Slika BTox02), blitvi, kakau, rabarbari, zelenome čaju i dr.

ZDRAVSTVENI RIZICI

Oksalati vežu kalcij u netopljivi kompleks koji se ne apsorbira u probavnome traktu. Ukoliko biljna namirnica ima nepovoljan odnos kalcija i oksalata, konzumacija može znatno uma-

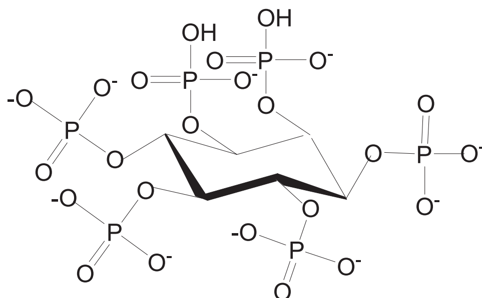
njiti raspoloživost kalcija. Pojedinci s nasljednom sklonošću povećane proizvodnje oksalata u metaboličkim reakcijama (zbog nedostatka enzima), imaju veći rizik stvaranja (oksalatnih) bubrežnih kamenaca. Ipak, čini se da je uloga oksalata iz hrane, koji predstavljaju samo 1/3 oksalata u mokraći, u tome procesu najvjerojatnije mala.

STRATEGIJE SMANJENJA RIZIKA

Kuhanjem se može smanjiti količinu topljivih oksalata u biljnoj hrani i za 90%. Utvrđeno je da pripravci klica žitarica sadrže enzime koji učinkovito razgrađuju oksalate, kao i da određene probiotičke kulture mogu razgraditi oksalat u probavnome traktu, prije apsorpcije. Uočeno je, također, da uzimanje suplemenata kalcija s hranom bogatom oksalatima može gotovo u potpunosti spriječiti apsorpciju oksalata. Osjetljivi pojedinci mogu smanjiti unos izvora oksalata, bez potrebe potpunog isključivanja pojedinih namirnica. Kod učestale konzumacije hrane bogate oksalatima, preporuča se povećati unos hrane bogate kalcijem, poput mlijeka i mliječnih proizvoda ili morskih plodova.

FITATI

Fitati su soli fitinske kiseline (heksafosfoinozitol, Slika BTox03), najčešće povezane s kationima kalija, kalcija ili magnezija.



Slika BTox03 *– Strukturna formula fitata*

IZVORI U HRANI

Sjemenke žitarica (naročito pšenične mekinje) i mahunarki (soja, grah, slanutak, leća, itd.) najvažniji su izvori fitata. Čine i do 85% ukupnoga fosfora pojedinih biljnih namirnica.

ZDRAVSTVENI RIZIK

Prouzročuju smanjenu apsorpciju minerala (naročito cinka i bakra) iz hrane, zbog stvaranja netopljivih kompleksa s fitatom. Laboratorijskim ispitivanjima utvrđena je i mogućnost nespecifičnih interakcija s bjelančevinama i škrobom, uključujući inhibiciju probavnih enzima (tripsin, pepsin, α-amilaza, β-glukozidaza, i sl.), iako je zabilježen slab učinak u realnim uvjetima u probavnome traktu.

STRATEGIJE SMANJENJA RIZICI

Slično preporukama kod unosa oksalata, nutricionistički pristupi u sprječavanje slabe apsorpcije minerala iz hrane uključuju savjete u vezi s unosom gore navedenih namirnica bogatih fitatima. Fitati su termostabilni i vodotopljivi pa se među učinkovite metode njihova uklanjanja iz hrane ubraju germinacija, fermentacija, primjena specijalnih enzimskih pripravaka te namakanje i kuhanje u vodi.

TANINI

Tanini su heterogena skupina polifenola, tj. polimernih flavonoida, raširena u biljkama. Dobili su ime prema uporabi u štavljenju kože (eng. tan = štaviti) i sposobnosti vezanja za bjelančevine, čineći kožu otpornom na truljenje. Obično stvaraju opori, suhi osjet u ustima.

IZVORI U HRANI

Tanini se mogu pronaći u čaju (Slika BTox04), kavi, kakau, vinu, voću (naročito nezrelom), povrću te nekim žitaricama (sirak) i vrstama tamnih piva koje se od njih proizvode. Obojeno voće, povrće i žitarice mogu sadržavati od 2 do čak 8% tanina.



Slika BTox04 *– Zeleni čaj sadrži znatne količine tanina*

ZDRAVSTVENI RIZICI

Tanini vežu metalne ione i bjelančevine u neprobavljive komplekse. Uočeno je da domaće životinje imaju niže stope rasta i oštećenja probavnoga trakta kod razine tanina u krmivu do 5%, dok više razine mogu djelovati letalno. Kod ljudi je utvrđeno da konzumacija velikih količina (npr. prilikom žvakanja listova betel oraha (Daleki istok), koje sadrži 11-26% tanina) povećava rizik razvoja raka usta i ždrijela. Neke su epidemiološke studije utvrdile veći rizik raka (jednjak) kod kroničnog, neuobičajeno visokog unosa. Istovremeno, umjeren unos (npr. pijenjem zelenoga čaja) povezan je s nizom pozitivnih učinaka na zdravlje, uključujući manji rizik raka.

STRATEGIJE SMANJENJA RIZIKA

Rizik vezan uz pretjeranu izloženost taninima mogu smanjiti tehnološki postupci u obradi hrane, naročito dječjih kašica. Primjerice, tretman namirnica tanazom (enzim koji razgrađuje tanine), mljevenje žitarica uz odvajanje ovojnice zrna (mekinja) u kojoj se nalazi najveći udio tanina, ekstrakcija (kiselim ili lužnatim otopinama), namakanje, kuhanje, germinacija i dr.

INHIBITORI ENZIMA

Najvažniji predstavnici su inhibitori proteaza (inhibitori tripsina, kimotripsina) i kolinesteraza (enzimi koji sudjeluju u prijenosu živčanoga signala, naročito acetilkolinesteraza). Postoje i inhibitori amilaza i lipaza. Najčešće je riječ o malim bjelančevinastim molekulama (inhibitori proteaza, lipaza i amilaza), dok su inhibitori kolinesteraza alkaloidni spojevi, poput fizostigmina i *Solanum* alkaloida.

IZVORI U HRANI

Najvažniji izvori inhibitora probavnih enzima (proteaze, amilaze, lipaze) su mahunarke, naročito soja, te žitarice. Inhibitore se može pronaći i u drugim namirnicama (meso, mlijeko, jaja, krumpir), koje mogu značajno doprinijeti ukupnom unosu. Fizostigmin se može pronaći u jednoj vrsti afričkoga graha, dok *Solanum* glikoalkaloide (solanin, kakonin i dr.) sadrže krumpir, rajčica i patlidžan. Najviše alkaloida sadrže krumpirove klice, isklijali krumpir te zeleni, nezreli plodovi ili gomolji gore navedenih vrsta (Slika BTox04a).

ZDRAVSTVENI RIZICI

Inhibitori probavnih enzima stvaraju inaktivne, neprobavljive komplekse s enzimima, umanjujući iskorištenje proteina iz hrane. Uočen je usporen rast pokusnih životinja hranjenih sirovim mahunarkama, pri čemu dugotrajna izloženost može izazvati hipertrofiju (povećanje organa zbog povećanja volu-



Slika BTox04a *– Zeleni krumpir sadrži Solanum glikoalkaloide u tkivu ispod pokožice*

mena stanica) i hiperplaziju (povećanje organa zbog povećanja broja stanica) gušterače u pokušaju kompenzacije enzimske inhibicije. Kroničnim izlaganjem visokim koncentracijama, ti su procesi doveli do raka gušterače pokusnih životinja. Procijenjeno je, pak, da je rizik od inhibitora probavnih enzima u ljudskoj prehrani mali.

Inhibitori kolinesteraza izazivaju gastrointestinalne i neurološke poremećaje (povraćanje, proljev, bolovi u stomaku, mučnina, vrtoglavica, glavobolja itd). Moguć je smrtonosan ishod kod visokih doza.

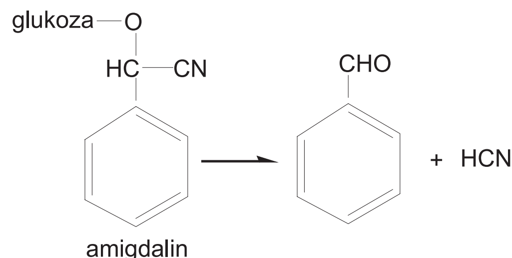
STRATEGIJE SMANJENJA RIZIKA

Termički tretman učinkovito razara veliku većinu inhibitora probavnih enzima. Primjerice, kuhanje mahunarki u vrućoj vodi 30-60 minuta smanjit će aktivnost inhibitora proteaza za oko 90%.

Solanum alkaloidi otporni su na termičku obradu, iako postoje naznake da bi prženje krumpirića u ulju moglo značajno smanjiti udio glikoalkaloida zbog njihove topljivosti u mastima. Trovanja su rijetka zbog slabe apsorpcije glikoalkaloida, hidrolize na manje toksične aglikone (solanidin) te brzog metabolizma i izlučivanja iz organizma. Također, nove sorte krumpira rutinski se testiraju na sadržaj tih spojeva, koji ne bi trebao prelaziti zadanu marginu (20 mg/100 g). Uvjeti skladištenja krumpira također utječu na sintezu glikoalkaloida, koju svjetlost i toplina brzo i snažno povisuju. Ne preporuča se korištenje isklijalih, zelenih krumpira u pripremi hrane i guljenje krumpira treba biti neštedljivo, jer se najviše glikoalkaloida nalazi upravo u sloju odmah ispod pokožice.

CIJANOGENI GLIKOZIDI

Toksikanti te skupine imaju svojstvo oslobađanja cijanovodika (HCN), najčešće enzimskom hidrolizom (Slika BTox05). Enzimi se nalaze u biljnome tkivu, fizički odvojeni od supstrata i tek oštećenjem biljnoga tkiva, tijekom obrade ili konzumacije, dolazi do dodira enzima i supstrata te procesa cijanogeneze. Kiselinska hidroliza također je moguća. Najznačajniji predstavnici su amigdalin, linamarin, prunasin, durin i dr.



Slika BTox05 *– Kemijska reakcija razgradnje cijanogenoga glikozida uz oslobađanje cijanovodika*

IZVORI U HRANI

Biljne namirnice u kojima se mogu pronaći ti spojevi su lima grah, sijerak, gorki bademi, sjemenke voća (marelica, breskva, jabuka), sjemenke lana, korijen kasave, sjemenke cikas palmi itd.

ZDRAVSTVENI RIZICI

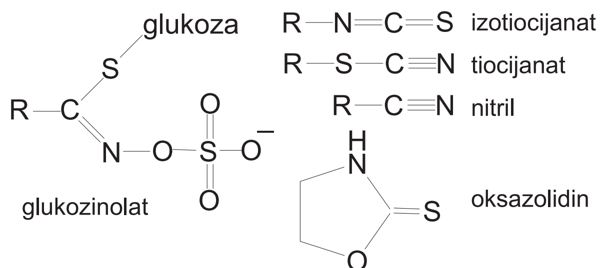
Osim konzumacijom specifičnih tropskih biljaka, potencijal izloženosti visokim razinama relativno je mali te se u razvijenim zemljama svodi na sporadične slučajeve (dječja konzumacija sjemenki voća, eksperimentiranje s ljekovitim pripravcima i sl.). Simptomi akutnoga i kroničnoga (naročito konzumacijom kasave u tropskim područjima) unosa uključuju probavne i neurološke poremećaje (paraliza, sljepoća), metaboličku acidozu, pri čemu trovanje može završiti i smrću. Razgradnjom cijanida u organizmu nastaje tiocijanat, koji je goitrogen (izaziva gušavost) i rizik je naročito povećan kod istodobnoga nedostatka joda.

STRATEGIJE SMANJENJA RIZIKA

Uobičajeni postupci obrade hrane (namakanje, kuhanje) te naročito fermentacija mogu značajno smanjiti rizik trovanja kod dugotrajne konzumacije relevantnih namirnica. Razvijene su i uspješne metode ekstrakcije cijanogenih glikozida iz lanenoga brašna otapalima. Adekvatna prehrana visokovrijednim bjelančevinama također smanjuje rizik zbog poticanja netoksičnoga metabolizma (aminokiseline sa sumporom reagiraju s cijanovodikom uz nastanak neškodljivoga spoja).

GOITROGENE TVARI

Najvažnije skupine tvari koje izazivaju gušavost su glukozinolati, izoflavoni (genistein i daidzein) te ranije spomenuti cijanogeni glikozidi. Glukozinolati i cijanogeni glikozidi (vidi gore) tek razgradnjom daju potencijalno štetne spojeve. Šećerni dio glukozinolata odvaja se od početne molekule enzimom (mirozinaza, tj. tioglukozidaza) kojeg sadrži ista biljka, ali tek oštećenjem biljnoga tkiva dolazi u kontakt sa supstratom. Daljnjim reakcijama nastaju nitrili, izotiocijanati, tiocijanati i oksazolidini (Slika BTox06).



Slika BTox06 *– Strukturna formula glukozinolata i njihovih goitrogenih produkata*

IZVORI U HRANI

Izvori glukozinolata su: kruciferno povrće (porodica *Brassicaceae* ili kupusnjače, poput kupusa (Slika BTox07), kelja, cvjetače, brokule, prokulice, raštike, potočarke itd.), hren, gorušica, uljana repica. Najvažniji izvor izoflavona je soja, dok su izvori u hrani cijanogenih glikozida navedeni u prethodnome poglavlju.



Slika BTox07 *– Kupus – izvor glukozinolata*

ZDRAVSTVENI RIZICI

Poremećaji funkcije štitnjače i gušavost mogu uslijediti zbog inhibicije nakupljanja joda u štitnjači (izotiocijanati, tiocijanati, nitrili) ili zbog inhibicije sinteze hormona štitnjače (oksazolidini, izoflavoni). Goitrogeni učinci glukozinolata i izoflavona uočeni su na domaćim i pokusnim životinjama, ali nema kliničkih studija koje su utvrdile slično na ljudima. Jedna je epidemiološka studija utvrdila vezu između višeg unosa izoflavona soje i raka štitnjače. Posebno osjetljive na goitrogene mogle bi biti osobe s genetskom predispozicijom, koja rezultira smanjenim nakupljanjem joda u štitnjači ili hipotireoidizmom (smanjeno lučenje hormona štitnjače).

STRATEGIJE SMANJENJA RIZIKA

Osobama s deficitom tiroidnih hormona preporuča se ne pretjerivati s unosom sojinih proizvoda i krucifernoga povrća, iako ih nema potrebe ni potpuno izbjegavati. Uočeno je da stres različitoga podrijetla (od mehaničkih oštećenja do UV zračenja) može povisiti koncentraciju glukozinolata u biljnim namirnicama nakon berbe. Usitnjavanjem hrane značajno se povećava razina produkata glukozinolata u povrću, dok uo-

bičajene metode obrade i pripreme hrane, naročito kuhanje, znatno snižavaju izloženost tim vodotopljivim spojevima i njihovim produktima zbog zaostajanja u vodi, razgradnje ili isparavanja hlapljivih produkata na visokoj temperaturi i termičke inaktivacije mirozinaze. Fermentacija (kupus) prouzročuje potpunu hidrolizu glukozinolata nakon dva tjedna. Utvrđeno je i da čuvanje u hladnjaku ili zamrzivaču mijenja metabolizam tih spojeva, pri čemu odmrzavanjem dolazi do razgradnje glukozinolata.

PIRIMIDINI IZ BOBA

Vicin i konvicin su spojevi pirimidinske građe povezani s molekulama šećera. Hidrolizom glikozida nastaju divicin i izouramil, koji su nositelji potencijalno štetnih svojstava boba.

IZVORI U HRANI

Izvor pirimidina je bob (*Vicia faba*, Slika BTox08), vrsta mahunarke.



Slika BTox08 *– Bob, uzročnik favizma*

ZDRAVSTVENI RIZICI

Navedeni spojevi izazivaju potencijalno smrtonosni favizam, tj. hemolitičku anemiju (odumiranje eritrocita) kod osjetljivih pojedinaca, zbog poticanja oksidativnoga stresa. Osjetljivost podrazumijeva genetsku predispoziciju, tj. nasljedni nedostatak enzima glukoza-6-fosfat dehidrogenaze, važnog u zaštiti od oksidativnoga stresa. Predispozicija je češća među sredozemnim populacijama, zbog toga što ujedno predstavlja zaštitu od parazita uzročnika malarije (*Plasmodium falciparum*), kojemu je navedeni enzim potreban za preživljavanje u eritrocitima domaćina. Favizam najčešće pogađa (mušku) djecu zbog konzumacije sirovih, mladih zrna, jer su mekana i slatka. Djeca i starije osobe podložnije su favizmu i zbog manje kiselosti želučanoga soka.

STRATEGIJE SMANJENJA RIZIKA

Nedozrela zrna boba, koja često konzumira dječja populacija, ima najviše razine enzima koji razgrađuje glikozide (β-glukozidaza) i oslobađa toksične pirimidine. Taj enzim inaktivira kuhanje, sušenje zrna te želučana kiselina. Ekstrakcija zrna (1% octena kiselina) ili mokra meljava pokazale su se vrlo učinkovitim u uklanjanju vicina i konvicina. Uzgojene su i sorte boba s izuzetno niskom razinom tih spojeva.

VAZOAKTIVNI AMINI

Tiramin, adrenalin, noradrenalin, feniletilamin, dopamin, dihidroksifenilalanin (DOPA), serotonin itd. nastaju razgradnjom aminokiselina.

IZVORI U HRANI

Prezrelo (fermentirano) voće i povrće, naročito banana (Slika BTox09), avokado, ananas, rajčica te bob među najvećim su izvorima vazoaktivnih amina.



Slika BTox09 *– Prezrele banane sadrže znatne količine vazoaktivnih amina*

ZDRAVSTVENI RIZICI

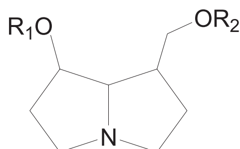
Vidi podpoglavlje 'Vazoaktivni amini' u poglavlju o Tvarima koje nastaju obradom hrane.

STRATEGIJE SMANJENJA RIZIKA

Upozorenjima pacijentima koji koriste inhibitore monoaminoksidaze mogu se izbjeći neželjene reakcije.

PIROLIZIDINSKI ALKALOIDI

Uključuju više od 200 različitih spojeva, čija je osnovna struktura prikazana na Slici BTox10. R1 i R2 mogu biti atomi vodika ili kraći lanci ugljikovodika s keto ili hidroksilnim skupinama. Neki od najproučavanijih spojeva su simfitin, retronecin, indicin, senecionin, acetillikopsamin, ehimidin itd.



Slika BTox10 *– Opća strukturna formula pirolizidinskih alkaloida*



Slika BTox11 *– Gavez (Symphytum officinale L.), ljekovita biljka s toksičnim sastojcima*

IZVORI U HRANI

Glavni izvori pirolizidinskih alkaloida su porodice *Boraginaceae*, *Compositae* i *Leguminosae*, naročito vrste *Senecio* (*Compositae*), *Crotalaria* (*Leguminosae*) te *Heliotropium* (*Boraginaceae*). Te biljne vrste uključuju trave koje rastu u žitnim poljima pa mogu završiti u žitu i brašnu, a mogu dospjeti i u mlijeko i meso. Med, također, može sadržavati te spojeve. Neke ljekovite biljke, čajevi i pripravci sadrže visoke razine pirolizidinskih alkaloida (gavez (Slika BTox11), boražina, podbjel).

ZDRAVSTVENI RIZICI

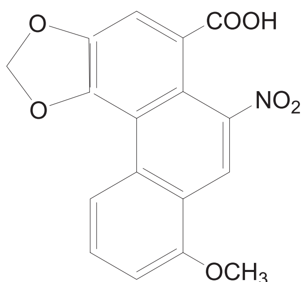
Najvažnija dokazana posljedica za domaće i pokusne životinje, ali i ljude je toksičnost za jetru, uključujući razvojno-toksični učinak na jetru fetusa. Slučajevi masovnoga trovanja uz visoku smrtnost, zbog kontaminacije žita, zabilježeni su u Afganistanu, Indiji i Tađikistanu. Karcinogeni učinak je uočen samo kod pokusnih životinja tretiranih visokim dozama.

STRATEGIJE SMANJENJA RIZIKA

Poželjno je upozoriti potrošače u vezi s korištenjem pojedinih ljekovitih biljaka, naročito trudnice i majke male djece. Europska unija razmatra donošenje zakona kojim bi se regulirao unos tih spojeva putem biljnih čajeva i pripravaka. Njemačka je odredila 1 μg kao najvišu razinu koju smije sadržavati dnevna doza ljekovitih pripravaka, ovisno o tome je li riječ o povremenome ili dugotrajnome korištenju. Postavlja se, međutim, pitanje ukupnog unosa hranom, jer je, primjerice, u nekim uzorcima meda utvrđeno 4 μg/g.

ARISTOLOHIČNE KISELINE

Osnova tih policikličkih spojeva je nitrofenantren karboksilna kiselina. Osim aristolohične kiseline I, prikazane na Slici BTox12, postoji i aristolohična kiselina II, koja nema metoksi skupine u molekuli.



Slika BTox12 *– Strukturna formula aristolohične kiseline I*

IZVORI U HRANI

U Hrvatskoj raste vučja stopa (*Aristolochia clematitis*, Slika BTox13), čije sjeme može dospjeti u brašno žitarica. Također, čajevi i pripravci na temelju tradicionalne kineske medicine uključuju dijelove biljaka roda *Aristolochia*.



Slika BTox13 *– Vučja stopa, biljka koja nakuplja aristolohične kiseline u sjemenkama*

ZDRAVSTVENI RIZICI

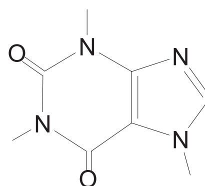
Aristolohične kiseline toksične su za bubrege te izazivaju i karcinome urinarnoga trakta. Prouročile su nefropatije i otkazivanje bubrega kod osoba koje su koristile određene tradicionalne ljekovite pripravke za mršavljenje. Povezuju se s pojavom (balkanske) endemske nefropatije koja se u Hrvatskoj javlja u selima slavonske Posavine.

STRATEGIJE SMANJENJA RIZIKA

Moderna žetvena tehnologija i prerada žita u brašno uz izdvajanje primjesa i nečistoća, sveli su rizik izloženosti na minimum učinkovitim uklanjanjem sjemenki vučje stope. Prema Pravilniku o hrani za posebne prehrambene potrebe, *Aristolochia* vrste ne nalaze se na popisu dopuštenih ljekovitih biljaka, a zabranjena je i uporaba u veterinarskoj medicini.

KSANTINI

Najrelevantniji metilirani ksantini u hrani su kofein (Slika BTox14) i teobromin, uz malu zastupljenost teofilina.



Slika BTox14 *– Strukturna formula kofeina, najpoznatijeg ksantina*



Slika BTox15 *– Zrno kave*

IZVORI U HRANI

Najviše ksantina sadrže kava (Slika BTox 15), zeleni čaj, cola, energetska pića, kakao, čokolada.

ZDRAVSTVENI RIZICI

Ksantini dovode do pojačanog oslobađanja dopamina, adrenalina i serotonina u mozgu, koji rezultiraju budnošću (povećan kapacitet mentalnoga i fizičkoga rada), tahikardijom i poboljšanjem raspoloženja. Akutna intoksikacija, najčešće unosom kave ili energetskih napitaka, može dovesti do razdražljivosti, nervoze, srčane aritmije i sl. Kroničnim izlaganjem visokim dozama utvrđene su razvojno-toksične posljedice kod pokusnih životinja, uključujući malformacije ploda, pobačaje, nižu porođajnu težinu i poremećaje ponašanja. Epidemiološke studije, koje su pokušale povezati unos kofeina i razvojnu toksičnost, dale su proturječne rezultate. Općenito se smatra da postoji prag dnevnog unosa kofeina tijekom trudnoće koji neće imati štetne posljedice za plod. Poticanjem sinteze enzima, ksantini mijenjaju način na koji se metaboliziraju strane tvari u organizmu, što može rezultirati njihovom većom ili, češće, manjom karcinogenošću. Epidemiološke studije konzistentno upućuju na manji rizik od raka unosom kave i čaja. Veza kave i kardiovaskularnih bolesti ne može se svesti na kofein zbog velikoga broja drugih bioaktivnih supstanci, među kojima su najvažniji diterpeni i polifenoli. Temeljem niza istraživanja, može se zaključiti da je umjeren unos kave (do 300 mL dnevno) povezan s 30% nižim rizikom kardiovaskularnih bolesti u odnosu na nekonzumente. S druge strane, visok unos (naročito nefiltrirane kave s uljnom frakcijom, tj. diterpenima) povisuje rizik srčanog infarkta.

STRATEGIJE SMANJENJA RIZIKA

Upozorenja trudnicama da ograniče unos na maksimalno 300 mg kofeina dnevno, tj. oko četiri šalice kave.

FITOESTROGENI

Estrogeni su ženski spolni hormoni (najznačajniji 17β-estradiol), dok se spojevi biljnoga podrijetla koji pokazuju estrogensko djelovanje u organizmu nazivaju fitoestrogenima. Najvažnije skupine su izoflavoni soje i/ili njihovi glikozidi (npr. genistein = aglikon, genistin = glikozid, daidzein = aglikon, daidzin = glikozid, itd.), kumestani i lignani.

IZVORI U HRANI

Najviše izoflavona sadrže soja (*Glycine Max* L., Slika BTox16; izvor: USDA ARS) i njezini proizvodi. Kumestani se mogu pronaći u klicama i nekim vrstama graha, dok su izvori u hrani lignana sjemenke lana i žitarice.



Slika BTox16 *– Soja, najvažniji izvor fitoestrogena u prehrani*

ZDRAVSTVENI RIZICI

Dokazani su reproduktivni i razvojni učinci visokih doza na pokusnim i domaćim životinjama (npr. feminizacija mužjaka, neplodnost itd.). Umjerena izloženost ljudi uglavnom je povezana s pozitivnim učincima na rizik kardiovaskularnih bolesti, raka i sl. Fetusi i dojenčad te žene oboljele od raka dojke ili zdrave žene s visokim rizikom obolijevanja, skupine su koje bi

mogle biti posebno osjetljive na hormonske učinke fitoestrogena (naročito onih iz soje). Primjerice, u nekim dječjim kašicama na bazi soje utvrđene su doze koje mogu imati znatan estrogenski učinak. Zasad nema nepobitnih dokaza štetnog učinka za bilo koju od gore spomenutih subpopulacija. Nasuprot tome, nekolicina istraživanja učinka unosa soje na rizik raka dojke dala su proturječne rezultate.

STRATEGIJE SMANJENJA RIZIKA

Preporuča se oprez kod unosa bogatih izvora fitoestrogena, prvenstveno soje i proizvoda, naročito trudnicama i majkama male djece, pacijenticama s rakom dojke ili ženama s predispozicijom te bolesti. Termička obrada, kuhanje i gubitak vodom, pH, filtracija i brojni drugi faktori utječu na sadržaj izoflavona u sojinim proizvodima (proteinski izolat, tofu, sojino mlijeko itd.). Niže razine izoflavona u sojinim proizvodima mogu se postići i metodama ciljane ekstrakcije.

ALERGENI BILJNOGA PODRIJETLA

Alergeni su tvari koje izazivaju tzv. reakcije preosjetljivosti, kod kojih imuni sustav organizma prejako reagira (antitijelima) na vrlo niske razine bezopasnih tvari (antigeni). Biljni alergeni su peptidne, proteinske ili glikoproteinske molekule te, poput ostalih alergena, mogu izazvati četiri osnovna tipa reakcija preosjetljivosti, koji uključuju alergijske i autoimune (napad imunog sustava na vlastito tkivo) reakcije.

IZVORI U HRANI

Kikiriki, soja, pšenica, sezam, citrusi, jagoda, krumpir, kakao, badem, indijski oraščić, brazilski orah, lješnjak, orah, kokos itd., su među najčešćim izvorima biljnih alergena.

ZDRAVSTVENI RIZICI

Izloženost biljnim alergenima može, ovisno o nizu čimbenika (nasljedni faktori, količina antigena i dr.), prouzročiti raspon simptoma od oteklina i svrbeža u ustima, promjena na koži, gastrointestinalnih simptoma pa do životno opasnog anafilaktičkoga šoka (uključuje nagli pad krvnoga tlaka i gušenje zbog sužavanja dišnih putova). Celijakija, npr., je autoimuna bolest koja nastaje kao posljedica preosjetljivosti na glijadin (sastavni dio pšeničnoga glutena) kod osoba s genetskom predispozicijom. Glijadin, kao i neke druge bjelančevine iz hrane, povećava propusnost crijeva (otvaranjem prolaza između stanica, uz specifičan protein kojega pojačano proizvode osobe s genetskom predispozicijom) za veće molekule koje izravno ulaze u cirkulaciju. Smatra se da bi upravo taj proces mogao biti poveznica preosjetljivosti na hranu i u etiologiji drugih autoimunih bolesti, poput dijabetesa tipa I, multiple skleroze, reumatoidnog artritisa i dr.

STRATEGIJE SMANJENJA RIZIKA

Dobra proizvođačka praksa (DPP) i HACCP uključuju kontrolu sirovina i proizvodnoga procesa (kontaminacija hrane preko opreme) kako bi proizvod sadržavao samo proteine koji su deklarirani. Etikete na namirnicama trebale bi sadržavati popis svih dodanih proteina, potencijalnih alergena. Fizikalni (temperatura, tlak), kemijski (pH, primjena fenola iz hrane, i dr.) i biokemijski (enzimi) pristupi mogu modifikacijama proteina smanjiti alergenost namirnica.

Prevencija senzitizacije, tj. razvoja preosjetljivosti možda je najbolji način zaustavljanja rastućega trenda pojavnosti alergije na hranu. Nema dokaza da izbjegavanje izloženosti potencijalnim alergenima tijekom trudnoće, smanjuje učestalost. Nejasna je i uloga dojenja, koja po nekim autorima smanjuje rizik. Veći rizik senzitizacije uočen je kod smanjenog unosa voća i povrća, kao i nekih nutrijenata (npr. selenij), kod trudnica i male djece. S druge strane, suplementacija vitaminom D tijekom trudnoće povezana je s većim rizikom alergijske senzitizacije. Rano uključivanje alergena u prehranu dojenčeta moglo bi izazivati toleranciju na isti, kao što je dokazano kod djece s predispozicijom za celijakiju.

Istraživanja su pokazala i da probiotici i prebiotici, uspostavom normalne gastrointestinalne mikroflore, mogu pomoći u 'resetiranju' imunoga sustava i manjem riziku alergijskih reakcija.

PREHRAMBENI DODACI

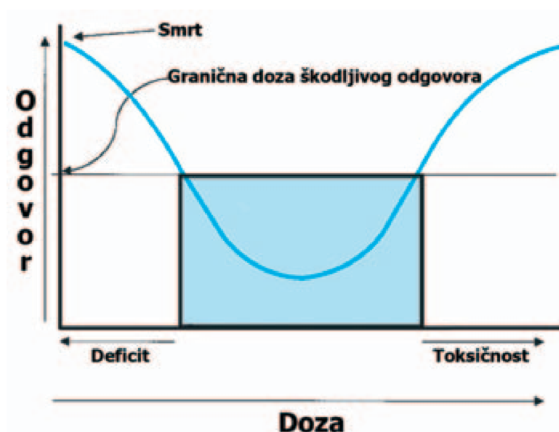
Suplementi prehrani, pri čemu se prvenstveno misli na antioksidantne vitamine i ostale tvari prirodnoga podrijetla (vitamin A, B, C, E, β-karoten, flavonoidi i dr.), naravno, nisu toksikanti u pravome smislu riječi. Ipak, raširen prekomjerni unos, zbog uvriježenoga razmišljanja vezanog uz vitamine po kojem je više = bolje, navodi na potrebu znanstvenoutemeljenoga naglaska na pogrešnost takvoga pristupa konzumaciji tih nutrijenata.

IZVORI U HRANI

Prehrambeni dodaci su mono i multivitaminske tablete, kapsule i drugi pripravci, pri čemu suplementi s jednom tvari najčešće sadrže visoke (nekoliko puta više od preporučenoga dnevnoga unosa) doze vitamina.

ZDRAVSTVENI RIZICI

Visoke doze vitamina i antioksidanasa remete normalno odvijanje staničnih procesa te kroničnim unosom zapravo štete organizmu, uz, teoretski, veću mogućnost razvoja raka, slabljenje imunog odgovora i kraći životni vijek. Na Slici BTox17 prikazan je uobičajen odnos doze i odgovora za hranjive tvari, pri čemu su kod niskih doza ili potpunoga nedostatka moguće teške štetne posljedice, uključujući smrt. Zatim postoji određen raspon doza koji podrazumijeva optimalno funkcioniranje organizma (tzv. područje homeostaze, označeno plavim pravokutnikom na slici), dok daljnje povišenje unosa hranjive tvari povećava rizik toksičnih posljedica za organizam. Klasični primjer je vitamin A, koji u jako visokim dozama može biti smrtonosan (vidi poglavlje o Toksikantima animalnoga podrijetla).



***Slika BTox17** – Odnos između doze nutrijenta i odgovora organizma*

Više epidemioloških i suplementacijskih studija govori tome u prilog. Nedavna meta studija (studija koja statistički obrađuje rezultate više različitih istraživanja) objedinila je rezultate 19 suplementacijskih studija, s više od 130.000 ispitanika, pri čemu je zaključeno da ne samo da nema koristi od velikih doza vitamina E, nego da visoke doze i štete zdravlju. Dnevni unos više od 150 IU (internacionalnih jedinica) povezan je s većom smrtnosti ispitanika. Utvrđeno je i prooksidantno djelovanje viših doza (500 mg) vitamina C, uz više stope oštećenja DNA, koja su prvi korak u procesu karcinogeneze. Meta studija koja je obradila rezultate 68 suplementacijskih studija s više od 230.000 ispitanika, utvrdila je da nema nekakve naročite koristi od korištenja pripravaka antioksidanasa (β-karoten, vitamini A, C, E i Se) te da je unos β-karotena, vitamina A i E bio povezan s višom stopom ukupne smrtnosti. Također, obradom rezultata većega broja radova, nedavno je utvrđen 50% viši rizik raka mokraćnoga mjehura kod korisnika antioksidantnih pripravaka. Primjer β-karotena je model koji ilustrira zablude oko vjerovanja u učinkovitost megadoza vitamina. Naime, sve epidemiološke (tj. opservacijske) studije

koje su ispitivale povezanost unosa toga provitamina hranom s rizikom raka utvrdile su obrnuto proporcionalnu vezu. Nasuprot tomu, intervencijske (suplementacijske) studije, koje su ispitanicima davale pripravke čistoga β-karotena, utvrdile su povećani rizik raka (naročito rak pluća kod pušača), kardiovaskularnih bolesti i ukupnu smrtnost kod ispitanika. To bi se moglo objasniti činjenicom da se β-karoten, kao i drugi nutrijenti, u hrani nalazi 'zarobljen' u tkivu, prvenstveno biljnoga podrijetla, iz kojega se lagano oslobađa procesom probave. S druge strane, suplementi su koncentrati koji se brzo apsorbiraju i izazivaju nagli porast koncentracije u krvi i mjestima djelovanja, što bi moglo povećati vjerojatnost štetnoga djelovanja.

STRATEGIJE SMANJENJA RIZIKA

Potrošače valja informirati o nejednakom učinku vitamina i sličnih tvari u obliku koncentrata zbog drukčijega tijeka apsorpcije i činjenice da se pozitivni učinci voća i povrća na zdravlje očito ne mogu interpretirati promatranjem izoliranih nutrijenata nego ukupnoga sinergističkog učinka svih sastojaka takve hrane.

LITERATURA

Ames BN, Profet M, Gold LS: Dietary pesticides (99.99% all natural). Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America 87:7777-7781, 1990.

Ames BN, Profet M, Gold LS: Nature's chemicals and synthetic chemicals: Comparative toxicology. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America 87:7782-7786, 1990.

Barceloux DG: Cyanogenic foods (cassava, fruit kernels, and cycad seeds). Disease-a-Month 55:336-352, 2009.

Betsche T, Fretzdorff B: Biodegradation of oxalic acid from spinach using cereal radicles. Journal of Agricultural and Food Chemistry 53:9751-9758, 2005.

Bjelaković G, Nikolova D, Gluud LL, Simonetti RG, Gluud C: Mortality in randomized trials of antioxidant supplements for primary and secondary prevention. JAMA 297:842-857, 2007.

Bonita JS, Mandarano M, Shuta D, Vinson J: Coffee and cardiovascular disease: In vitro, cellular, animal, and human studies. Pharmacological Research 55:187-198, 2007.

Broadley KJ: The vascular effects of trace amines and amphetamines. Pharmacology & Therapeutics 125, 363-375, 2010.

Cederroth CR, Nef S: Soy, phytoestrogens and metabolism: A review. Molecular and Cellular Endocrinology 304:30-42, 2009.

Chai W, Lieben M: Effect of different cooking methods on vegetable oxalate content. Journal of Agricultural and Food Chemistry 53:3027-3030, 2005.

Chung S-Y, Champagne ET: Reducing the allergenic capacity of peanut extracts and liquid peanut butter by phenolic compounds. Food Chemistry 115:1345-1349, 2009.

Clemente MG, De Virgiliis S, Kang JS, Macatagney R, Musu MP, Di Pierro MR, Drago S, Congia M, Fasano A: Early effects of gliadin on enterocyte intracellular signalling involved in intestinal barrier function. Gut 52:218-223, 2003.

Conney AH: Enzyme induction and dietary chemicals as approaches to cancer chemoprevention: The seventh DeWitt S. Goodman lecture. Cancer Research 63:7005-7031, 2003.

Crépon K, Marget P, Peyronnet C, Carrouée B, Arese P, Duc G: Nutritional value of faba bean (Vicia faba L.) seeds for feed and food. Field Crops Research 115:329-339, 2010.

Deshpande SS: Handbook of Food Toxicology. Marcel Dekker, 2002.

Duffy C, Perez K, Partridge A: Implications of phytoestrogen intake for breast cancer. CA A Cancer Journal for Clinicians 57:260-277, 2007.

Ebbing M, Bønaa KH, Nygård O, Arnesen E, Ueland PM, Nordrehaug JE, Rasmussen K, Njølstad I, Refsum H, Nilsen DW, Tverdal A, Meyer K, Vollset SE: Cancer incidence and mortality after treatment with folic acid and vitamin B_{12}. JAMA 302:2119-2126, 2009.

Edgar JA, Roeder E, Molyneux RJ: Honey from plants containing pyrrolizidine alkaloids: A potential threat to health. Journal of Agricultural and Food Chemistry 50:2719-27130, 2002.

European Commission, Scientific Committee on Food: Opinion on caffeine, taurine and D-glucurono–γ-lactone as constituents of so-called "energy" drinks. EC SCF, 1999.

Gallo M, Sayre R: Removing allergens and reducing toxins from food crops. Current Opinion in Biotechnology 20:191-196, 2009.

Hagerman AE: Tannin Chem. Miami University, Oxford, Ohio, 2002. http://www.users.muohio.edu/Hagermae [15.02.2010.]

Hampl JS, Holland KA, Marple JT, Hutchins MR, Brockman KK: Acute hemolysis related to consumption of fava beans: A case study and medical nutrition therapy approach. Journal of the American Dietetic Association 97:182-183, 1997.

Hranjec T, Kovač A, Kos J, Mao W, Chen JJ, Grollman AP, Jelaković B: Endemic nephropathy: the case for chronic poisoning by Aristolochia. Croatian Medical Journal 46:116-125, 2005.

Lieske JC, Goldfarb DS, De Simone C, Regnier C: Use of a probiotic to decrease enteric hyperoxaluria. Kidney International 68:1244-1249, 2005.

Melton L: The antioxidant myth: a medical fairytale. New Scientist 2563, 2006.

Miller III ER; Pastor-Barriuso R, Dalal D, Riemersma RA, Appel LJ, Guallar E: Meta-analysis: High-dosage vitamin E supplementation may increase all-cause mortality. Annals of Internal Medicine 142:37-46, 2005.

Ministarstvo poljoprivrede, ribarstva i ruralnog razvoja: Pravilnik o najvećim dopuštenim količinama rezidua veterinarsko-medicinskih proizvoda u hrani životinjskog podrijetla. Narodne novine 75/08, 2008.

Ministarstvo zdravstva i socijalne skrbi: Pravilnik o hrani za posebne prehrambene potrebe. Narodne novine 81/04, 2004.

Mithen RF, Dekker M, Verkerk R, Rabot S, Johnson IT: The nutritional significance, biosynthesis and bioavailability of glucosinolates in human foods. Journal of the Science of Food and Agriculture 80:967-984, 2000.

Myung S-K, Kim Y, Ju W, Choi HJ, Bae WK: Effects of antioxidant supplements on cancer prevention: meta-analysis of randomized controlled trials. Annals of Oncology 21:166-179, 2010.

Nkondjock A: Coffee consumption and the risk of cancer. An overview. Cancer Letters 277:121-125, 2009.

Nortier JL, Vanherweghem J-L: For patients taking herbal therapy - lessons from aristolochic acid nephropathy. Nephrology Dialysis Transplantation 22:1512-1517, 2007.

Okafor PN, Okorowkwo CO, Maduagwu EN: Occupational and dietary exposures of humans to cyanide poisoning from large-scale cassava processing and ingestion of cassava foods. Food and Chemical Toxicology 40:1001-1005, 2002.

Paolini M, Abdel-Rahman SZ, Sapone A, Pedulli GF, Perocco P, Cantelli-Forti G, Legator MS: β-carotene: a cancer chemopreventive agent or a co-carcinogen? Mutation Research/Reviews in Mutation Research 543:195-200, 2003.

Podmore ID, Griffiths HR, Herbert KE, Mistry N, Mistry P, Lunec J: Vitamin C exhibits pro-oxidant properties. Nature 392, 559, 1998.

Prakash AS, Pereira TN, Reilly PEB, Seawright AA: Pyrrolizidine alkaloids in human diet. Mutation Research 443:53-67, 1999.

Roulet M, Laurine R, Rivier L, Calame A: Hepatic veno-occlusive disease in newborn infant of a woman drinking herbal tea. Journal of Pediatrics 112:433-436, 1988.

Salganik RI: The benefits and hazards of antioxidants: Controlling apoptosis and other protective mechanisms in cancer patients and the human population. Journal of the American College of Nutrition 20:464S-472S, 2001.

Sapone A, de Magistris L, Pietzak M, Clemente MG, Tripathi A, Cucca F, Lampis R, Kryszak D, Cartenì M, Generoso M, Iafusco D, Prisco F, Laghi F, Riegler G, Carratu R, Counts D, Fasano A: Zonulin upregulation is associated with increased gut permeability in subjects with type 1 diabetes and their relatives. Diabetes 55:1443-1449, 2006.

Setchell KDR, Zimmer-Nechemias L, Cai J, Heubi JE: Exposure of infants to phyto-oestrogens from soy-based infant formula. Lancet 350:23-27, 1997.

Shao S, Duncan AM, Yang R, Marcone MF, Rajcan I, Tsao R: Tracking isoflavones: From soybean to soy flour, soy protein isolates to functional soy bread. Journal of Functional Foods 1:119-127, 2009.

Smith SW, Giesbrecht E, Thompson M, Nelson LS, Hoffman RS: Solanaceous steroidal glycoalkaloids and poisoning by Solanum torvum, the normally edible susumber berry. Toxicon 52:667-676, 2008.

Sohi DK, Warner JO: Understanding allergy. Paediatrics and Child Health 18:301-308, 2008.

Vasconcelos IM, Oliveira JTA: Antinutritional properties of plant lectins. Toxicon 44:385-403, 2004.

Wennberg M, Ekvall J, Olsson K, Nyman M: Changes in carbohydrate and glucosinolate composition in white cabbage (Brassica oleracea var. capitata) during blanching and treatment with acetic acid. Food Chemistry 95:226-236, 2006.

Wuttke W, Jarry H, Seidlová-Wuttke D: Isoflavones – Safe food additives or dangerous drugs? Ageing Research Reviews 6:150-188, 2007.

Zheng H, Shen X, Bu G, Luo Y: Effects of pH, temperature and enzyme-to-substrate ratio on the antigenicity of whey protein hydrolysates prepared by Alcalase. International Dairy Journal 18:1028-1033, 2008.

Toksini gljiva

Poglavlje je usredotočeno na toksine gljiva koje se beru u prirodi i najčešći problemi nastaju zbog zamjene jedne, jestive vrste drugom, otrovnom. Najrelevantniji spojevi te skupine (amatoksini, npr. α-amanitin) po kemijskoj su građi ciklični peptidi.

IZVORI U HRANI

Trovanje zelenom pupavkom (*Amanita phalloides*, Slika GTox01) čini 90 - 95% fatalnih slučajeva trovanja gljivama u Europi. Osim drugih *Amanita* vrsta (npr. bijela pupavka, *Amanita virosa*), amatoksine, falotoksine i virotoksine sadrže i *Lepiota* te *Galerina* vrste. Rjeđa su trovanja orelaninom (rod *Cortinarius*), giromitrinom (*Gyromitra esculenta*), koprinom (*Coprinus atramentarius*) i dr.



Slika GTox01 *– Zelena pupavka, najotrovnija gljiva Europe*

ZDRAVSTVENI RIZICI

Većina toksina gljiva prouzročuje tek blage probavne smetnje. Obično, što je duži vremenski razmak između unosa i prvih simptoma, veća je vjerojatnost ozbiljne intoksikacije s lošom prognozom. Simptomi trovanja zelenom pupavkom javljaju se u dvije faze. Prva, gastrointestinalna, pripisuje se falotoksinima, dok drugu, koja se javlja tek 3 – 5 dana poslije, prouzročuju amatoksini, koji su toksični, u prvome redu, za jetru i bubrege i više doze dovode do zatajenja njihove funkcije. Simptomi trovanja orelaninom javljaju se i do dva tjedna nakon konzumacije gljiva. Izaziva probavne tegobe te zatajenje bubrega. Giromitrin je prvenstveno otrovan za probavni trakt, ali izaziva i oštećenja jetre te neurološke simptome unosom visokih doza. Koprin blokira enzime koji sudjeluju u razgradnji alkohola te ima učinak sličan lijeku protiv alkoholizma, tzv. antabusu. Unos alkohola i do 72 h nakon konzumacije gljive prouzročuje glavobolju, mučninu, povraćanje, tahikardiju itd.

STRATEGIJE SMANJENJA RIZIKA

Određen broj vrsta uvjetno su jestive, što znači da se moraju kuhati prije konzumacije, pri čemu dolazi do termičke razgradnje ili otapanja toksina u vodi za kuhanje. Primjerice, giromitrin i orelanin su termolabilni, dok su amatoksini, falotoksini i virotoksini otporni na visoke temperature. Kod komercijalnog uzgoja gljiva treba pripaziti na mogući rast otrovnih vrsta među jestivima. Razlozi opreza kod branja gljiva u divljini uključuju premale morfološke razlike između nekoliko vrsta otrovnih i jestivih gljiva te promjenu morfoloških odlika mehaničkim oštećenjem ili okolišnim uvjetima.

LITERATURA

Deshpande SS: Handbook of Food Toxicology. Marcel Dekker, 2002.

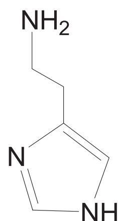
Shibamoto T, Bjeldanes LF: Introduction to Food Toxicology. Academic Press, 1993.

Toksikanti animalnoga podrijetla

Slično biljkama, pojedine životinjske vrste koje se koriste u prehrani ljudi također proizvode i nakupljaju toksine u svome tkivu. Česti producenti toksina su, primjerice, morski mekušci, rakovi, ribe i dr., iako je većina opasnih organizama podrijetlom iz tropskih krajeva i iznimno rijetko na meniju u europskim zemljama. Treba, ipak, naglasiti i mogućnost širenja tropskih vrsta u Jadranu, pristiglih migracijom ili prekooceanskim brodovima, zbog klimatskih promjena itd. Instance sličnih procesa već su zabilježene, poput uspostavljanja populacija otrovnih riba iz porodice napuhača u Hrvatskome primorju. Poglavlje uključuje i tvari koje nastaju nepravilnim čuvanjem namirnica životinjskoga podrijetla (histamin) te nutrijente koji mogu izazivati štetne nuspojave pod određenim uvjetima.

HISTAMIN

Histamin (Slika ATox01) nastaje reakcijama dekarboksilacije histidina tijekom bakterijske razgradnje bjelančevina.



Slika ATox01 *– Strukturna formula histamina*



Slika ATox02 *– Morska riba najvažniji je potencijalni izvor trovanja histaminom*

IZVORI U HRANI

Taj se toksikant uglavnom može naći u nepravilno uskladištenoj ribi i morskim plodovima: skuša, tuna, sardina, haringa, inćun itd (Slika ATox02).

ZDRAVSTVENI RIZICI

Trovanje se naziva i skombroidnim, a histamin skombrotoksinom po porodici riba (*Scombridae*) koja je najčešći izvor histamina. Simptomi su ovisni o dozi i mogu uključivati probavne tegobe, promjene na koži i/ili neurološke poremećaje. S obzirom na sličnost tjelesne reakcije na histamin s onom kod alergije na hranu (uključujući liječenje simptoma antihistaminicima), česte su dijagnostičke pogreške. Alergijska reakcija na hranu može se isključiti ukoliko osoba ranije nije reagirala na istu namirnicu te ukoliko su se simptomi javili kod nekoliko osoba koji su istu konzumirali i postoji visoka razina histamina u namirnici.

Izloženost histaminu i rizik trovanja najčešći su kod populacija s visokim unosom ribe. Rizik je veći kod pojedinih osoba s nasljednom predispozicijom (nedostatka enzima koji ga razgrađuju i sl.). Prehrana može znatno utjecati na osjetljivost na histamin. Pojačanje toksičnosti histamina moguće je ukoliko se s ribom istovremeno konzumiraju druge fermentirane namirni-

ce (kiseli kupus, vino, pivo) bogate biogenim aminima (saurin, putrescin, kadaverin i dr.). Biogeni amini, najvjerojatnije, poboljšavaju apsorpciju i/ili inhibiraju metabolizam histamina. Alkohol te kiseline, poput octene i limunske, poboljšavaju apsorpciju histamina. Prehrana bogata proteinima potiče brojnost populacije proteolitičkih bakterija u crijevnoj mikroflori, koje razgradnjom bjelančevina iz hrane dodatno povećavaju sintezu histamina u crijevnome sadržaju. Također, korištenje lijekova poput izoniazida, antihistaminika i inhibitora monoaminoksidaze može utjecati na osjetljivost na taj toksin.

STRATEGIJE SMANJENJA RIZIKA

Riba s toksičnim sadržajem histamina ne može se lako detektirati na temelju mirisa ili izgleda, jer ponekad visoke razine ne prate nikakvi znakovi kvarenja. Najučinkovitija prevencija je brzo hlađenje uhvaćene ribe te skladištenje i obrada u higijenskim uvjetima. Prema načelima HACCP-a, specificirani vremenski rokovi i temperature na kritičnim kontrolnim točkama tijekom rukovanja ribom, kao i metode brze analize, pokazali su se djelotvornim u prevenciji kvarenja. Stoga se posljednjih godina većina incidenata povezuje sa sportskim ribolovom. Postoji niz standardnih i novih metoda sprječavanja razvoja bakterija (čuvanje u modificiranoj atmosferi, primjena konzervanasa, visokoga tlaka, radioaktivnoga zračenja, kao i kombinacije tih metoda) ili primjene enzima koji razgrađuju histamin.

AVIDIN

Avidin je bjelančevina po kemijskoj građi.

IZVORI U HRANI

Bjelanjak jajeta je izvor tog toksikanta u hrani.

ZDRAVSTVENI RIZICI

Taj najpoznatiji antivitamin veže biotin (vitamin H ili B_7) u ireverzibilni kompleks neiskoristiv u probavnome traktu. Zbog toga postoji rizik nedostatka toga vitamina kroničnim unosom sirovoga bjelanjka, iako je zabilježeno malo slučajeva time prouzročenoga deficita biotina.

STRATEGIJE SMANJENJA RIZIKA

Pored edukacije potrošača o riziku, termička obrada jaja deaktivira avidin, jer dolazi do njegove denaturacije, tj. prevođenja u oblik koji ne može vezati biotin.

PRIONI

Prioni su bjelančevine koje su normalni dio neuroloških tkiva životinja. Prionske bjelančevine abnormalne strukture infektivnoga su karaktera, tj. u dodiru s normalnim prionskim proteinom mogu ga prevesti u abnormalni oblik.

IZVORI U HRANI

Prioni se mogu pronaći u tkivu životinja oboljelih od goveđe spongiformne encefalopatije (eng. bovine spongiform encephalopathy, BSE) ili tzv. kravljega ludila. Postoje i indicije da su pojedini zabilježeni slučajevi infekcije prouzročeni konzumacijom mozga oboljelih divljih životinja.

ZDRAVSTVENI RIZICI

Infektivni prioni ne razgrađuju se u probavnome traktu, nego se apsorbiraju nepromijenjeni te se putem krvi raspodjeljuju u moždano tkivo. Kontaktom s normalnim prionima dovode do njihove konverzije i nakupljanja u obliku tzv. amiloidnih nakupina u moždanim stanicama, izazivajući njihovo odumiranje i simptome (progresivna demencija i dr.) bolesti poznatije kao nova varijanta Creutzfeldt-Jakobove bolesti. Utvrđena je nasljedna osjetljivost na infekciju, koja uključuje oko 40% bjelačke populacije.

STRATEGIJE SMANJENJA RIZIKA

Širenje bolesti među stokom posljedica je korištenja tkiva zaraženih životinja u proizvodnji krmiva te je važećim propisima zabranjeno korištenje bjelančevina životinjskoga podri-

jetla (uz neke iznimke poput mlijeka i proizvoda i sl.) u hranidbi preživača. Hrvatska primjenjuje i niz drugih mjera (od monitoringa, poticanja uzgoja otpornih populacija, mjera uništavanja rizičnoga materijala, ograničenja kod stavljanja određenih proizvoda životinjskoga podrijetla na tržište, edukacijskih aktivnosti itd.), s ciljem iskorjenjivanja BSE i sličnih prionskih bolesti. Postoji i mali rizik zbog konzumacije mozga divljih životinja, pri čemu uobičajene metode termičke obrade ne uništavaju uzročnik.

LAKTOZA

Laktoza je šećer koji se normalno nalazi u ljudskoj prehrani i tek viši unos u kombinaciji s nasljednom predispozicijom dovodi do štetnih posljedica.

IZVORI U HRANI

Mlijeko i sirutka glavni su izvori laktoze u prehrani.

ZDRAVSTVENI RIZICI

Osobe s genetskom uputom koja ograničava proizvodnju β-galaktozidaze (laktaze) u odrasloj dobi mogu patiti od tzv. netolerancije laktoze. Riječ je, zapravo, o izvornoj inačici gena, dok se mutacija koja osigurava produkciju toga enzima i kod odraslih raširila među populacijama koje su se bavile stočarstvom, jer je iskoristivost mlijeka bila selektivna prednost (manje utroška vremena i energije za pronalazak hrane bogate bjelančevinama u prosjeku je podrazumijevalo više potomstva). Stoga populacije koje se tijekom povijesti nisu bavile stočarstvom (Azija, Afrika; do 90% osoba netolerantno na laktozu) ili one čiji su preci koristili fermentirane mliječne proizvode (Rimljani & današnji Talijani) imaju veće udjele osoba koje su osjetljive na laktozu (oko 50%) u odnosu na one koje su konzumirale svježe mlijeko (Skandinavija, 10%). Zbog nedostatne ekspresije laktaze znatno je ograničena njena razgradnja na glukozu i galaktozu i apsorpcija u probavnome traktu. Neapsorbiranu laktozu razgrađuje crijevna mikroflora fermentirajući ju do metana, CO_2 i octene kiseline itd., koji izazivaju probavne probleme (nadutost, bolove). Neapsorbirani šećer ujedno veže vodu u crijevima, otežavajući joj apsorpciju, što dovodi do proljeva.

STRATEGIJE SMANJENJA RIZIKA

Netolerancija na laktozu često se pogrešno svrstava u alergije na hranu (mlijeko), iako imuni sustav nije uključen u reakciju organizma. Najučinkovitiji način izbjegavanja smetnji je prilagodba prehrane, pri čemu se, zbog velikih interindividualnih razlika, pojedincu preporučuje iskustveno utvrditi svoju stopu toleriranja laktoze. Proizvodi bez ili sa sniženim sadržajem laktoze nalaze se na tržištu i često uključuju dodatak laktoze, a postoje i tablete te tekući pripravci tog enzima. Također, jogurti i tvrdi sirevi imaju znatno niži udio laktoze u odnosu na mlijeko.

RETINOL

Retinol je oblik vitamina A iz namirnica životinjskoga podrijetla.

IZVORI U HRANI

Iako je retinol prisutan u velikome broju namirnica, potencijalna akutna toksičnost vezana je uz specifične namirnice, poput jetre morskih sisavaca i nekih riba (morski psi, list, bakalar) te polarnih medvjeda. Prehrambeni dodaci također ponekad mogu biti uzrok akutnoga trovanja ili štetnih posljedica zbog kronične izloženosti.

ZDRAVSTVENI RIZIKCI

Taj vitamin topljiv u mastima može se nakupiti do toksičnih razina u jetri gore navedenih životinja, pri čemu već i 30 g jetre može biti kobno. Akutna toksičnost (mučnina, povraćanje, glavobolja, vrtoglavica i dr.) nastaje kod doza 20 do 100 puta viših od preporučenih 700 - 900 µg/dan. Ipak, znatno je češća kronična toksičnost zbog dugotrajnog (mjeseci i godine)

unosa prekomjernih količina, najčešće u obliku prehrambenih dodataka vitamina A. Najvažnije štetne posljedice zbog kroničnog unosa uključuju oštećenje zametka/ploda, redukciju mineralne gustoće kosti (naročito osteoporoza) i promjene jetrene funkcije. Veza visokog unosa vitamina A i mineralne gustoće koštanoga tkiva dvojbena je zbog proturječnih rezultata istraživanja. Neupitan je, pak, rizik teratogenog učinka kod trudnica koje su unosile više od 7800 µg retinola dnevno, kao i oštećenja jetre (uključujući cirozu i smrt) zbog prekomjernog unosa vitamina A. Osobe s bolestima jetre (hepatitis) ili istovremene izloženosti hepatotoksičnim tvarima (lijekovi, alkohol) posebno su osjetljive na suvišak retinola.

STRATEGIJE SMANJENJA RIZIKA

Edukacija, naročito trudnica i žena koje žele zatrudnjeti, o riziku konzumacije jetre pojedinih životinja i riba i pretjeranom uzimanju suplemenata vitamina A.

ALERGENI ANIMALNOGA PODRIJETLA

Navedeno u poglavlju o Biljnim alergenima vrijedi i za alergene životinjskoga podrijetla.

IZVORI U HRANI

Najčešći animalni alergeni su peptidi i proteini ribe, školjkaša, mlijeka, jaja, svinjetine, piletine i dr.

LITERATURA

Berger JR, Weisman E, Weisman B: Creutzfeldt-Jakob disease and eating squirrel brains. The Lancet 350:642, 1997.

Deshpande SS: Handbook of Food Toxicology. Marcel Dekker, 2002.

European Union, Scientific Committee for Food: Nutrient and energy intakes for the European Community. Commission of the European Communities, Brussels, 1993.

Hungerford JM: Scombroid poisoning: A review. Toxicon 56:231-243, 2010.

Lehane L, Olley J: Histamine fish poisoning revisited. International Journal of Food Microbiology 58:1-37, 2000.

Ministarstvo poljoprivrede, ribarstva i ruralnog razvoja: Pravilnik o mikrobiološkim kriterijima za hranu. Narodne novine 74/08, 2008.

Ministarstvo poljoprivrede, ribarstva i ruralnog razvoja: Pravilnik za sprječavanje pojave, kontrolu i iskorjenjivanje određenih transmisivnih spongiformnih encefalopatija. Narodne novine 85/09, 2009.

National Institute of Health, National Digestive Diseses Information Clearinghouse: Lactose intolerance. NIH, 2009. http://digestive.niddk.nih.gov/ddiseases/pubs/lactoseintolerance/ [30.03.2010.]

Penniston KL, Tanumihardjo SA: The acute and chronic toxic effects of vitamin A. American Journal of Clinical Nutrition 83:191-201, 2006.

US National Academy of Sciences, Institute of Medicine, Food and Nutrition Board: Dietary Reference Intakes for vitamin A, vitamin K, arsenic, boron, chromium, copper, iodine, iron, manganese, molybdenum, nickel, silicon, vanadium, and zinc. National Academy Press, Washington, DC, 2001.

Van Dolah FM: Marine algal toxins: Origins, health effects, and their increased occurrence. Environmental Health Perspectives 108 (Suppl. 1):133-141, 2000.

Mikrobni toksini

prof. dr. sc. Frane Delaš

U današnjim, ekološki narušenim uvjetima življenja, problem mikrobne kontaminacije hrane (namirnica), primarno patogenim mikroorganizmima, odnosno njihovim toksinima, tijekom čitavoga prehrambenoga lanca (od polja do stola), na svjetskoj razini poprima sve veći značaj. Razlog tome je zaštita zdravlja u ljudi i životinja, zaštita ekonomije i trgovine, uz dosljedno pridržavanje zakonske regulative. Biološki rizici koji su povezani s takvom hranom obuhvaćaju toksikotvorne bakterije i njihove toksine, fungalne toksine, toksine algi, protozoe i viruse.



Bakterijski toksini jesu kemijske supstance koje unesene u organizam (najčešće putem hrane i drugim putevima) mogu biti štetne i smrtonosne. Kao posljedica uživanja namirnica kontaminiranih različitim patogenim bakterijama mogu nastati zarazne bolesti nazvane alimentarne intoksikacije ili infekcije. Simptomi takvih bolesti u pravilu se pojavljuju nakon kraćega vremena (nekoliko sati) u obliku proljeva, mučnine, poremećaja u probavnome sustavu i dr. Prema obliku, bakterijski toksini svrstani su u dvije skupine: endotoksine, koje proizvode vrste bakterija iz roda: *Escherichia, Salmonella,*

Shigella, Serratia, te egzotoksine, toksičke produkte bakterija, kao što su bakterije iz roda: *Clostridium i Staphylococcus.* Detaljniji opis svakog od navedenih rodova bakterija i njihovih toksina nalazi se u priručniku naslova „Biološke opasnosti u hrani", koji je otisnut u nakladništvu Hrvatske agencije za hranu, Osijek, 2009.

Pored bakterija, kao česti uzročnici kvarenja različitih namirnica biljnoga i animalnoga podrijetla javljaju se različite plijesni, koje u povoljnim okolišnim uvjetima rastu na/u namirnicama. Njihovi metaboliti, sekundarni produkti metabolizma nazvani mikotoksini, predstavljaju skupinu prirodnih spojeva koji se međusobno razlikuju po kemijskoj strukturi i biološkoj aktivnosti. Oni na ljudski organizam mogu imati toksični učinak (karcinogenost, hepatotoksičnost, teratogenost, hemoragije na jetri i želucu, imunotoksičnost, neurotoksičnost i dr.) te, stoga, mogu izazvati brojne i različite bolesti nazvane mikotoksikoze. Najčešći proizvođači mikotoksina jesu vrste plijesni iz rodova *Penicillium, Apergillus i Fusarium*.

Osim bakterijskih toksina i toksina plijesni, toksične produkte u vlažnom ili vodenom okolišu proizvode mnoge vrste fotosintetskih vodenih organizama koji se nazivaju alge. Ti toksični produkti, fikotoksini ili algalni toksini, predstavljaju toksične spojeve koji sudjeluju u brojnim otrovanjima u vodenom okolišu. Toksikotvorne alge, posebice morski *Dinoflagelati* iz roda *Gonyaulax,* predstavljaju veliku, u pravilu neizravnu opasnost za ljude, primarno zbog otrovnih - toksičkih tvari koje proizvode, a s kojima ugrožavaju jestive morske vrste organizama. Algalni toksini u ljudski organizam dospijevaju najčešće preko probavnoga sustava (npr. saksitoksin), rjeđe preko kože i dišnoga sustava.

TOKSINI PLIJESNI

Plijesni su mikroskopske micelijske gljivice koje su široko rasprostranjene u prirodi. Imaju sposobnost proizvodnje različitih kemijskih spojeva, od jednostavnih kiselina do složenih makromolekula. Neki od produkata njihovoga metabolizma, poput antibiotika, limunske kiseline i dr., čovjek je uspio isko-

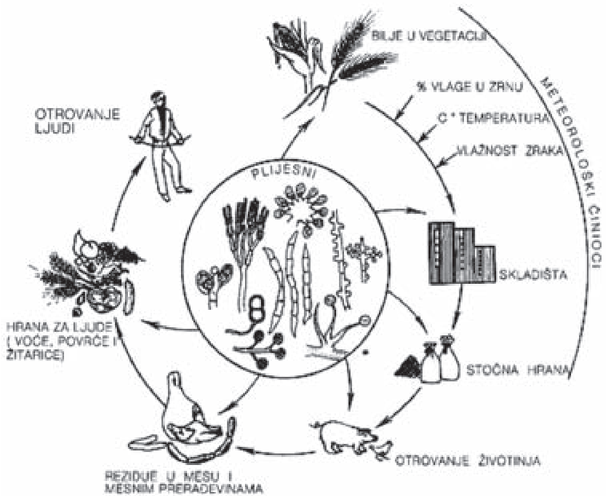
Tablica 1. *Pregled žitarica u kojima su dokazani mikotoksini (sjenčani dio)*

MIKOTOKSIN	pšenica	raž	ječam	zob	kukuruz	riža	proso
Aflatoksin	■		■	■	■	■	■
Citrinin	■	■	■	■	■		
Kojična kiselina					■		
Luteoskirin						■	
Okratoksin	■	■	■	■	■	■	
Patulin	■						
Penicilinska kis.					■		
Sterigmatocistin	■				■	■	
Trihoteceni	■	■	■	■	■		■
Zearalenon	■		■	■	■	■	

Tablica 2. *Mogući putevi kontaminacije namirnica i krme mikotoksinima*

Prehrambeni proizvodi inficirani plijesnima	
a) hrana biljnoga podrijetla	Žitarice, uljarice (kikiriki), voće, povrće
b) hrana životinjskoga podrijetla (sekundarne namirnice)	Miješana krma (sekundarne infekcije)
Ostaci u životinjskim tkivima i životinjskim produktima	Mlijeko, mliječni proizvodi, meso
Namirnice koje se dobivaju pomoću plijesni	Sirevi, fermentirani mesni proizvodi, orijentalna fermentirana hrana

ristiti, ali ne i potpuno spriječiti njihov negativni učinak, posebice patogenih vrsta u kvarenju hrane i krmivu te njihovu toksičnost povezanu uz izazivanje bolesti u ljudi, biljaka i životinja. Klasificiraju se kao plijesni s polja, plijesni u skladištima i plijesni uznapredovaloga kvarenja. Većina plijesni opasnih za zdravlje ljudi podrijetlom je iz skladišta, iako su neki



Slika 1. *Put mikotoksina u hranidbenome lancu*

biološki aktivni produkti metabolizma plijesni s prirodnih staništa pokazali toksični učinak na zdravlje ljudi i životinja. Toksikotvorne plijesni mogu rasti i proizvoditi mikotoksine na raznim žitaricama: u polju, prije žetve, nakon žetve, tijekom procesiranja, transporta i uskladištenja (Tablica 1.).

Patogene plijesni proizvode toksične sekundarne produkte metabolizma nazvane mikotoksini, čiji su putevi kontaminacije različiti (Tablica 2. Slika 1.). Najpovoljniji uvjeti za rast toksikotvornih plijesni i proizvodnju njihovih toksina prisutni su u tropskim predjelima (zbog prikladnih klimatsko-okolišnih uvjeta, temperature i vlage).

Stoga, u sveprisutnoj globalizaciji tržišta hranom, posebice žitaricama, nužan je stalan nadzor, odnosno kontrola prilikom uvoza hrane.

MIKOTOKSINI

Mikotoksini (gr. *mykes* - gljiva, *toxicon* - otrov), kao česti onečišćivači hrane, uz brojne značajne štete u gospodarstvu, uzročnici su različitih bolesti (Tablica 3.), najčešće putem hrane, rjeđe respiratornim putem. Bolesti koje prouzročuju su mikotoksikoze. Predstavljaju veliki problem za ljude i životinje u brojnim zemljama svijeta (Tablica 4.) te, ovisno o načinu unosa u organizam, mogu biti primarne i sekundarne.

Tablica 3. *Bolesti u ljudi koje se povezuju s unošenjem mikotoksina*

SUSTAV	ZDRAVSTVENI PROBLEMI	MIKOTOKSINI
Krvožilni sustav	smanjena elastičnost žila unutarnja krvarenja	Aflatoksini, Safratoksini Roridini
Probavni sustav	proljev, povraćanje, krvarenje iz crijeva oštećenje jetre, nekroza, fibroza oštećenja sluznice probavnoga sustava anoreksija	Aflatoksini T – 2 toksini Deoksinivalenol (vomitoksin)
Dišni sustav	poteškoće s disanjem, krvarenje iz pluća	Trihoteceni
Živčani sustav	drhtavica nekoordinirani pokreti, depresija, glavobolja	Tremorgeni Trihoteceni
Koža	osip, osjet vrućine, fotosenzitivnost	Trihoteceni
Mokraćni sustav	oštećenje bubrega	Okratoksin, Citrinin
Reproduktivni sustav	sterilnost, promjene u reproduktivnim ciklusima	T – 2 toksin, Zearalenon
Imunosustav	promjene ili potpuno uništenje	Mnogi mikotoksini

Mikotoksini su kemijski spojevi različite strukture, različitoga biološkoga učinka, u pravilu bez boje i okusa. Posjeduju visoku akutnu toksičnost (Tablica 5.), često povezanu uz maligne bolesti (karcinogenost, mutagenost, imunotoksičnost, hepatotoksičnost, nefrotoksičnost, fenotoksičnost, dermatotoksičnost, hematotoksičnost, teratogenost).

Tablica 4. *Bolesti za koje se, prema rezultatima laboratorijskih ili epidemioloških istraživanja, pretpostavlja da ih prouzročuju mikotoksini*

BOLEST	ŽIVOTINJSKA VRSTA	SUPSTRAT	ETIOLOŠKI AGENS
Alimentarna toksična aleukija (ATA ili septička angina)	čovjek	zrnje žitarica toksični kruh	*Fusarium* spp. *sporotrichioides*
Dendrodokiotoksikoza	konj, čovjek	krma (dodir s kožom, udisanje čestica krme)	*Dendrodochium toxicum*
Kashin-Beckova bolest	čovjek	zrnje žitarica	*Fusarium* spp. *sporotrichiella*
Stahibotritoksikoza	čovjek, konj, ostala stoka	sijeno, zrnje, krma (dodir s kožom, udisanje prašine sijena)	*Stachybotrys atra*
Ergotizam	čovjek	riža, zrnje žitarica	*Claviceps purpurea*
Balkanska endemska nefropatija (BEN)	čovjek	zrnje žitarica	*Penicillium* spp.
Reyev sindrom	čovjek	zrnje žitarica	*Aspergillus*
Hepatokarcinom	čovjek	zrnje žitarica, kikiriki	
Hepatokarcinom	Čovjek	zrnje žitarica, kikiriki	

Tablica 5 . *Mikotoksikoze povezane s akutnim primarnim bolestima u stoke i peradi*

Mikotoksikoza	Vrsta životinje	Primarni sindrom
Aflatoksikoza	perad, svinje, goveda, psi	Akutni hepatitis, hemoragije, ugibanje
Ergotizam	goveda, ovce, pilići	Gangrenozna nekroza, živčani napadi, izostanak sposobnosti razmnožavanja
Facijalni ekcem	ovce, goveda	Kolangiohepatitis, fotoosjetljivost
Fuzariotoksikoze, vomitoksikoza	svinje	Enteritis, povraćanje
T-2 toksikoza	svinje, goveda, perad	Dermatonekroza, gastroentritis
Diacetoksiscirpenol	svinje	Gastroenterička nekroza, hemoragije
Leukoencefalomalacija	konji	Živčana depresija, nesposobnost koordinacije
F-2 toksikoza (zearalenon)	svinje	Estrogenizam
Okratoksikoza	svinje, purani	Nefropatija
Slaframinska toksikoza	goveda, ovce	Slinjenje, dijareja
Stahibotritoksikoza	konji	Dermatonekroza, gastroentritis
Otrovanje tremorgenim mikotoksinima	goveda, ovce, psi	Poremećena koordinacija mišića (ataksija), malaksalost

U pogledu navedenoga, velika je zabrinutost prisutna zbog karcinogenosti i kronične izloženosti i ljudi i životinja većini mikotoksina. Prema djelovanju na organizam i bolestima koje izazivaju, razlikujemo: nefrotoksine (okratoksini, citrinin i dr.), neurotoksine (patulin, fumonizini i dr.), hepatotoksine (aflatoksini, sterigmatocistin, grizeofulvin i dr.), estrogene (zearalenon), citotoksine (trihoteceni), imunosupresore (okratoksini, trihoteceni, gliotoksin), respiratorne (fumonizini, trihoteceni, stahibotritoksin), fotosenzibilirajuće (sporidezmini) te skupinu povezanu uz odbijanje hrane (deoksinivalenol, diacetoksiscirpenol) (Tablica 6.).

Prema procjeni FAO-a, 25 % hrane koja se proizvodi u svijetu kontaminirano je mikotoksinima. Prve informacije o štetnom učinku pljesnive hrane datiraju još iz Kine, od prije 5000 godina. Otkrićem aflatoksina (Allcroft i Cannaghan, 1963.) nakon pojave „X-bolesti“ u Engleskoj i znatnim zanimanjem za mikotoksine, došlo se do spoznaje da se radi o novome, značajnome znanstvenome području. Mikotoksini su stabilni i u pravilu otporni na povišenu temperaturu. Njihova biosinteza ovisi o vrsti toksikotvorne plijesni, o klimatskim i okolišnim uvjetima, fizikalno-kemijskim čimbenicima (temperaturi: -5 do 60 °C, sadržaju vode u namirnici: 13% i više; a_w-vrijednosti: iznad 0,65; pH-vrijednosti: 3-9 te koncentraciji plinova u atmosferi i sastavu namirnice). Od dvjestotinjak do sada poznatih mikotoksina (od čega nekoliko desetaka proizvode mikotoksine), najznačajniji po svome toksičkom i karcinogenom učinku jesu: aflatoksini (AFB_1, AFM_1), okratoksini (OTA), zearalenon (ZEA, F-2), fumonizini (FB_1, FB_2), trihoteceni (T-2 toksin), patulin (PAT). Poznato je da dvadesetak različitih patogenih plijesni ima sposobnost proizvodnje dvaju ili više različitih mikotoksina. Do nastanka mikotoksikoze dolazi izravnim ili neizravnim stalnim unosom u manjim koncentracijama mikotoksina putem mikotoksinom onečišćene hrane. Sumnja na mikotoksikoze u ljudi je prisutna, ukoliko se neka od bolesti izazvana mikotoksinima javlja u većem broju ljudi. Otrovanja mikotoksinima-mikotoksikoze u ljudi i životinja, ovisno o izloženosti hrani onečišćenoj mikotoksikotvornim plijesnima, mogu biti akutna, kao posljedica jednokratnog uzimanja namirnica s visokom do umjerenom koncentracijom mikotoksina (u povijesti češće) i/ili kronična, nastala konzumiranjem namirnica s umjerenim do

Tablica 6. *Odabrani mikotoksini i plijesni odgovorne za njihovu sintezu*

MIKOTOKSIN	**VRSTA PLIJESNI ODGOVORNA ZA SINTEZU**
Aflatoksin B_1	*Aspergillus flavus, A.parasiticus*
Sterigmatocistin	*A.versicolor, A.nidulans, A.sydowi, A.rugulosus, A.flavus, Drechslera sp., Bioplaris sp.*
Zearalenon	*Fusarium graminearum, F.roseum, F.nivale, F.tricinctum, F.sporotrichoides, F.oxysporum, F.verticillioides*
Patulin	*Penicillium patulum, P.roqueforti, P.expansum, P.variable, P.claviforme, P.lapidosum, P.melinii, P.rugulosus, P.equinum, P.novaezeelandiae, P.divergens, P.griseofulvum, P.leucopus, P.cyclopium*
T-2 toksin	*Fusarium tricinctum, F.roseum, F.lateritium, F.solani, F.rigidlusculum, Trichoderma viride*
Rokefortin	*Penicillium roqueforti*
Penitrem A	*Penicillium palitans, P.cyclopium, P.crustosum, P.spinulosum*
Fumitremorgen	*Aspergillus fumigatus, A.caespitosus, Penicillium lanosum*
Roridin A	*Myrothecium roridum*
Okratoksin A	*Aspergillus ochraceus, A.ostianus, A.melleus, A.alliaceus, A.petrakii, A.sclerotiorum, A.sulphureus, Penicillium viridicatum, P.cyclopium, P.commune, P.palitans, P.purpurescens, P.variable, P.verrucosum, P.chrysogenum*
Citrinin	*Penicillium citrinum, P.viridicatum, P.implicatum, P.fellatanum, P.citreo-viride, P.velutinem, P.canascens, P.purpurescens, P.janseni, P.steckii, P.spinolosum, P.notatum, P.palitans, P.expansum, P.claviforme, P.roqueforti, Aspergillus niveus, A.terreus, A.flavipes*
α-cikolpiazonička kiselina	*Penicillium cyclopium, P.viridicatum, P.crustosum, P.puberulum, P.viridicatum, P.patulum*
Penicilinska kiselina	*Penicillium puberulum, P.piscarium, P.stoloniferum, P.viridicatum, P.cyclopium, P.martensii, P.thomii, P.verrucosum, P.suaveolens, P.chrysogenum, P.palitans, P.baarnense, P.expansum, P.madriti, P.paraherquei, Aspergillus ochraceus, A.querinus, A.melleus, A.ostianus*

niskim koncentracijama mikotoksina tijekom dužega vremenskoga perioda (s mogućim letalnim završetkom). Pojavljuju se u zemljama lošega socijalno-ekonomskoga stanja i lošega poljoprivredno-veterinarskoga standarda, posebice kod uzgoja, transporta i uskladištenja hrane biljnoga i animalnoga podrijetla. Također, onečišćenje zraka aflatoksinom u industrijskim prostorima za proizvodnju hrane u nekim zemljama Europe u više slučajeva bilo je povezivano s malignim bolestima dišnih puteva. Simptomi mikotoksikoza ovise o brojnim čimbenicima: starosnoj dobi i spolu, vrsti i koncentraciji mikotoksina, vremenu izloženosti, farmakodinamičkim osobinama (distribuciji u tkivu, odnosno organu, njegovome metabolizmu, poluvremenu raspada te učinkovitosti organizma u pogledu njihovog uklanjanja). Njihove karakteristike jesu: bolest nije prenosiva; povezana je uz određenu vrstu hrane (krmiva) ili uz promjenu prehrane; liječenje lijekovima i antibioticima je bez rezultata; iako su neki simptomi slični avitaminozi, liječenje vitaminima nije učinkovito; bolesti su sezonske prirode (zbog klimatskih uvjeta koji utječu na rast i razmnožavanje plijesni). U Republici Hrvatskoj prisutnost najjačega prirodnoga karcinogena – aflatoksina B_1 rijetka je u odnosu na FB_1, OTA i F-2 toksin. Aflatoksin B_1 svrstan je, zbog svoga dokazanoga karcinogenoga učinka na životinje i ljude, prema Međunarodnoj agenciji za istraživanje raka (International Agency for Research on Cancer - IARC), u Skupinu 1.

Iako su dokazi o toksičnom i karcinogenom učinku mikotoksina na organizam čovjeka nepotpuni i nepouzdani, ipak na međunarodnoj razini u proizvodnji i distribuciji hrane tim se

spojevima pridaje velika pažnja, iz razloga što postoji određena zabrinutost u pogledu njihove odgovornosti za razne bolesti. Tako su FAO, WHO i UNICEF 1968., između ostaloga, predložili da dopuštena količina aflatoksina B_1 u namirnicama iznosi do 30 µg/kg. U mnogim zemljama također su ozakonjene dopuštene razine mikotoksina u različitim namirnicama (za aflatoksine 5-20 µg/kg namirnice).

U cilju sprečavanja moguće kontaminacije hrane toksikotvornim plijesnima i mikotoksinima, potrebno je poznavati preventivne mjere za sprečavanje kontaminacije; fizikalne, kemijske i biološke preventivne mjere, mjere uzgoja, žetve i pohrane krme i žitarica te mjere u proizvodnome procesu, transportu i pri uskladištenju.

Najviše dopuštene količine mikotoksina (µg/kg jestivoga dijela) u hrani (namirnicama) u RH propisane su Pravilnikom o najvećoj dopuštenoj količini određenih kontaminanata u hrani.

IZVORI U HRANI

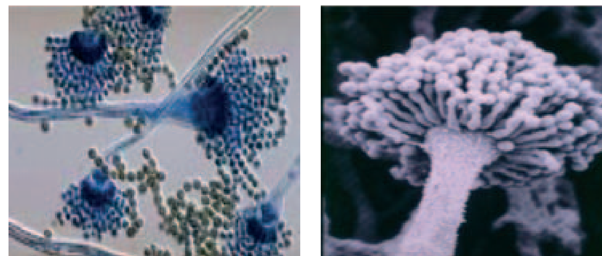
Žitarice, brašno, kruh, mahunarke, riža, mlijeko i mliječni proizvodi, meso i suhomesnati proizvodi, masline i maslinovo ulje, kava, suho voće, vino, pivo, sokovi, začini, čajevi i dr. najčešći su izvori.

STRATEGIJE SMANJENJA RIZIKA

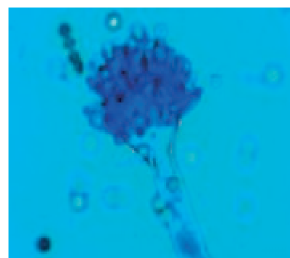
Izravna kontrola svih faza u proizvodnome lancu. Primjena fizikalnih, kemijskih i bioloških postupaka.

AFLATOKSINI (AF)

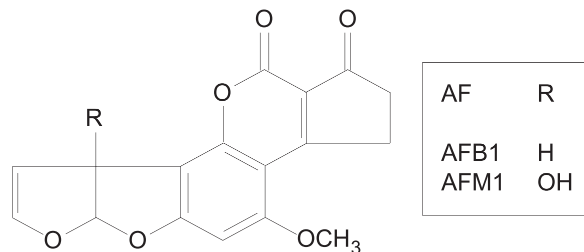
Aflatoksine sintetizira ograničeni broj sojeva plijesni iz rodova *Aspergillus* (Slika 2. i 3.), *Penicillium i Fusarium*. Predstavljaju smjesu kemijski srodnih spojeva, derivata difurokumarina, među kojima su najvažniji predstavnici aflatoksini B_1, B_2, G_1, G_2, M_1 i M_2 (Slika 4. i 5.). Oznake B i G obilježavaju boju kojom, pri određenoj valnoj duljini UV- svjetla, aflatoksini fluoresciraju (eng. B-Blue, plavo; G-Green, zeleno), a M prema supstratu (Milk, mlijeko) iz kojeg su izolirani.



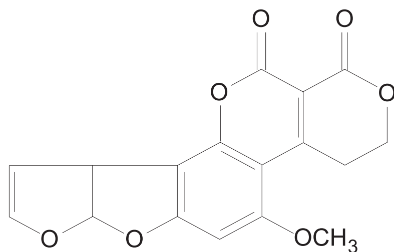
Slika 2. *Mikroskopska i fotomikrografska slika plijesni Aspergillus flavus*



Slika 3. *Mikroskopska slika plijesni Aspergillus parasiticus*



Slika 4. *Strukturna formula aflatoksina B1 i M1*



Slika 5. *Strukturna formula aflatoksina G1*

Biosinteza AF plijesnima iz roda *Aspergillus* ovisi o temperaturnim uvjetima rasta plijesni (optimum 28°C - 33°C), slobodnoj količini vode (a_w-vrijednost) iznad 0,85 (za biosintezu AF, 0,98), pH- vrijednost od 2-11 (za biosintezu AF, 3-8).

IZVORI

Žitarice, kruh, grah, soja, riža, kava, kakao, kikiriki, kokosov orah, pistacije, orasi, mlijeko, jaja, meso, suhomesnati proizvodi, suho voće (smokve, grožđice i dr.), masline, maslinovo ulje, mlijeko, crna i bijela vina, orasi i dr.

ZDRAVSTVENI RIZICI

Aflatoksini izazivaju brojne toksičke efekte (akutnu i kroničnu toksičnost). To su karcinogeni spojevi koji kod dugotrajne izloženosti mogu prouzročiti maligne tumore, prvenstveno jetre.

STRATEGIJE SMANJENJA RIZIKA

Žitarice, prije žetve: odabir sorti za sjetvu koje su otporne na plijesni, zaštita od insekata, praćenje parametara (temperatura, relativna vlažnost, sadržaj vode, kakvoća i vrsta tla); u tijeku žetve: sušenje i pročišćavanje; nakon žeteve: pravilno uskladištenje, suzbijanje rasta plijesni, dekontaminacija.

AFLATOKSIN B_1 (AFB_1)

To je toksikološki najvažniji aflatoksin (najvažniji karcinogen) koji se nalazi u brojnim namirnicama biljnoga i životinjskoga podrijetla. Godine 1962., nakon pojave „X-bolesti" pernatih životinja u Engleskoj (uginulo više od 100 000 pačića, purića i fazana), izoliran je iz plijesni *Aspergillus flavus* porasloj na peletima od kikirikijeva brašna, kojima su hranjene te životinje.

IZVORI U HRANI

Nalazi ga se u poljoprivrednim proizvodima, žitaricama, uljaricama, kavi, riži, kikirikiju, pistacijama i dr.

ZDRAVSTVENI RIZICI

AFB_1 u organizmu sisavaca metabolički se transformira u aktivni oblik AFB_1, koji je biološki aktivniji od ostalih aflatoksina. Na osnovi brojnih epidemioloških istraživanja provedenih u zemljama gdje je visoka incidencija primarnoga karcinoma jetre, dokazano je da je AFB_1 sigurni karcinom za ljude. Također je dokazano da postoji dobra korelacija između koncentracije AFB_1 u hrani i učestalosti nalaza metabolita DNA adukata AFB_1 u mokraći.

Može izazvati zloćudni tumor jetre u ljudi i životinja, a izaziva pometnje na bubrezima, dušniku i potkožnome tkivu.

Njegov dugotrajan unos hranom u organizam predstavlja rizični čimbenik u razvoju primarnoga hepatocelularnoga karcinoma. Zbog njegovoga mogućega toksičnoga učinka u čovjeka, po preporuci IARC, svrstan je u Skupinu 1 spojeva, s dokazanim karcinogenim učinkom.

STRATEGIJE SMANJENJA RIZIKA

Podnosi izuzetno visoke temperature (do 260°C) te se, stoga, ne može ukloniti termičkom obradom namirnice.

Primjenom fizičkih, kemijskih i bioloških postupaka; sušenjem žitarica, kemijskim antifungalnim agensima (propionska, mravlja, octena kiselina), zračenjem, dehidriranim amonijakom pri povišenoj temperaturi i tlaku, jakim kiselinama i lužinama, oksidirajućim agensima (ozon i vodikov peroksid), količina mikotoksina u hrani može se smanjiti.

AFLATOKSIN M_1 (AFM_1)

Aflatoksin M_1 je hidroksilirani metabolit aflatoksina B_1 (Slika 4.), poznat kao hepatokarcinogeni spoj. Sintetiziraju ga plijesni iz roda *Aspergillus (A. flavus i A. parasiticus)*.

IZVORI U HRANI

Nalazi se u mlijeku i mliječnim proizvodima.

ZDRAVSTVENI RIZICI

Procjenjeno je da je karcinogen za ljude. U organizam ljudi može se unijeti preko namirnica (uvezenih mliječnih proizvoda), a u životinje preko krme. U prehrambeni lanac može ući izravno ili neizravno, nakon metaboličke transformacije AFB_1 u AFM_1 u mliječnim žlijezdama preživača. Osjetljivost na mogući karcinogeni i toksički efekt AFM_1 dokazana je u pastrva i štakora.

Budući da je AFM_1 dihidroderivat $AFB_{1,}$ koji se smatra najtoksičnijim mikotoksinom iz skupine AF, čijim dugotrajnim unosom u organizam može doći do razvoja hepatocelularnoga karcinoma, IARC ga je svrstala u Skupinu 2 B toksina, s mogućim karcinogenim učinkom.

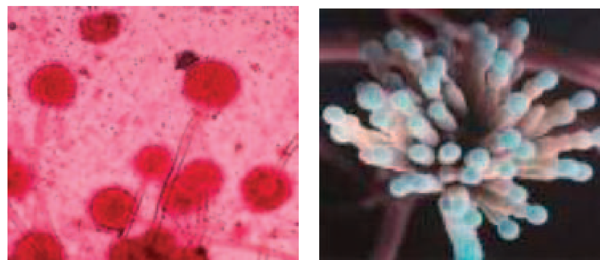
STRATEGIJE SMANJENJA RIZIKA

Dopuštena količina AFM_1 u sirovome mlijeku, prema Pravilniku, iznosi 0,05 µg/kg. U mnogim je zemljama ozakonjena koncentracija AFM_1 do razine od 50 µg/kg.

AFM_1 se ne može u potpunosti ukloniti iz mliječnih proizvoda, ali se zato njegova razina u mliječnim proizvodima može smanjiti postupcima prerade: sušenjem, pasterizacijom i sterilizacijom.

OKRATOKSINI

Okratoksini su skupina bliskih derivata dihidroizokumarina povezanih s L-β-fenilalaninom koju čine: OTA, OTB, OTC, OTα. Najtoksičniji predstavnik te skupine je okratoksin A (OTA). Kao sekundarni metabolit plijesni iz rodova *Aspergillus* i *Penicillium* snažan je mikotoksin s hepatoksičnim, nefrotoksičnim, genotoksičnim, kancerogenim i imunosupresivnim djelovanjem. Izoliran je i identificiran 1965. u Južnoj Africi, iz plijesni *Aspergillus ochraceus* (Slika 6.).



Slika 6. *Mikroskopska i fotomikrografska slika plijesni Aspergillus ochraceus*

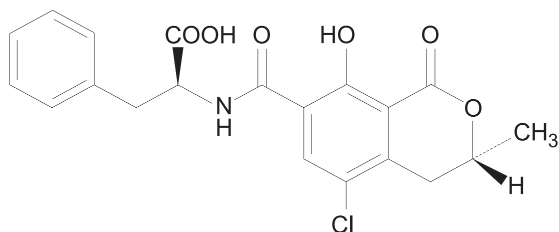
IZVORI U HRANI

Okratoksin se nalazi u kukuruzu, pšenici, raži, ječmu, zobi, riži, soji, grašku, grahu, orašastim plodovima, kavi, vinu, pivu, mesu, suhomesnatim proizvodim, jajima.

Za razliku od OTA, koji se sastoji od dihidroizokumarinske jezgre povezane s L-β-fenilalaninom preko 7-karboksilne skupine (Slika 7.), OTB, koji se prirodno može pojavljivati, u svojoj strukturi nema atoma klora (Cl) pa je manje toksičan.

OKRATOKSIN A (OTA)

OTA je bezbojan, kristaličan spoj, koji pod UV svjetlom pokazuje plavu fluorescenciju. Produkt je metabolizma plijesni *Penicillium verrucosum* i *Aspergillus ochraceus*. Umjereno je stabilan te u određenoj mjeri može podnijeti većinu postupaka procesiranja hrane. Do njegove biosinteze može doći tijekom rasta navedenih toksikotvornih plijesni na žitaricama (primarno na onim koje prije uskladištenja nisu prikladno osušene), ali i u nekim drugim namirnicama biljnoga i animalnoga podrijetla (žitarice, pivo, svinjsko meso, sirova i pržena kava, kakao, crno vino, čaj i dr.).



Slika 7. *Strukturna formula okratoksina A*

Kao posljedica duže izloženosti, OTA može izazvati akutno zatajenje bubrega u pokusnim i domaćim životinjama zbog oštećenja funkcije proksimalnih tubula, što prouzročuje smanjenje ili gubitak funkcije bubrega.

IZVORI U HRANI

Nalazi se u žitaricama (ječam, pšenica, kukuruz, zob), kruhu, pivu, svinjskome mesu, sirovoj i prženoj kavi, sušenome voću, kakau, bijelom grahu, kikirikiju, crnome vinu, čajevima, začinima i dr. Izloženost ljudi OTA moguća je primarno putem hrane, ali i udisanjem.

ZDRAVSTVENI RIZICI

Lipofilan je i nefrotoksičan, a također posjeduje teratogena, hepatotoksična, imunosupresivna i karcinogena svojstva.

OTA se na više načina uključuje u staničnu fiziologiju, primjerice kroz inhibiciju enzima koji sudjeluju u metabolizmu fenilalanina i sintezu fenilalanin-tRNA kompleksa. Također, inhibira sintezu mitohondrijskog ATP i stimulira lipidnu peroksidaciju, prouzročuje oksidativni stres i malim koncentracijama stimulira apoptozu u epitelnim stanicama bubrega u štakora.

OTA je toksičan u svim životinjskim vrstama, posebice u organima kao što su bubrezi, jetra i krvožilni sustav.

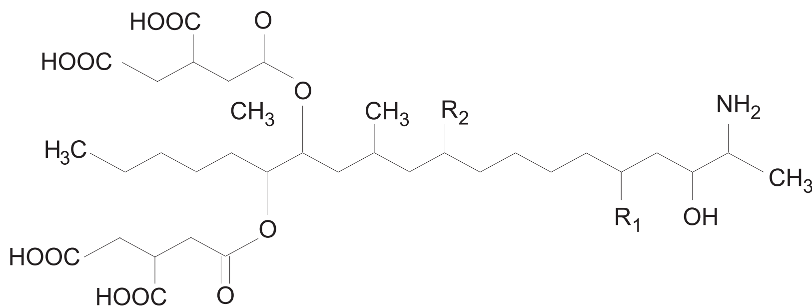
Pretpostavlja se da bi mogao biti uključen u etiologiju endemske bolesti u ljudi (Balkanske endemske nefropatije, BEN). BEN je teška, kronična obostrana bolest bubrega, čija se pojavnost prati i istražuje u nekim područjima Hrvatske, Bosne i Hercegovine, Bugarske, Rumunjske i Srbije. Osim bolesti bubrega, višestruko su učestale (za razliku od neendemskih krajeva) maligne bolesti mokraćovoda i nakapnice. Patološki efekti akutne okratoksikoze, uz nekrozu bubrežnoga tubularnoga epitela, povezani su i uz nekrozu stanica jetre.

OTA je nađen u uzorcima razne hrane i krmiva te u krvi stanovnika endemskoga područja. Srednja vrijednost koncentracije OTA u krvi zdravih ljudi većine europskih zemalja doseže granicu od 1 ng/mL, dok u krvi bolesnika iz endemskoga područja doseže vrijednost i do 1800 ng/mL. Srednja vrijednost koncentracije OTA u uzorcima ljudske plazme prikupljenih u ljetnome periodu u Osijeku, Varaždinu, Zagrebu, Rijeci i Splitu iznosila je 0,39 ng/mL. Značajnija koncentracija (viša od detekcijskoga limita, 0,2 ng/mL) dokazana je u Osijeku, najvjerojatnije zbog specifičnih prehrambenih navika. Na osnovi tih provedenih istraživanja procjenjen je srednji dnevni unos OTA od 0,53 ng/kg tjelesne mase (TM) gradske populacije (slično i u drugim zemljama Europe), što je niže od granične vrijednosti, koju je za ljudsku populaciju u iznosu od 120 ng/kg TM preporučio 2006. znanstveni odbor za kontaminante Europske agencije za sigurnost hrane.

Zbog dokazanoga karcinogenoga učinka na pokusnim životinjama i nedovoljnih epidemioloških dokaza na ljudima, OTA je, prema IARC-u, svrstan u Skupinu 2B, kao mogući karcinogen.

STRATEGIJE SMANJENJA RIZIKA

Stupanj uklanjanja OTA ovisi o više parametara: pH, temperaturi i drugim nutrijentima u hrani. Od fizikalnih metoda za dekontaminaciju okratoksina iz namirnica učinkovite su prženje, zagrijavanje na više temperature, a od kemijskih metoda obrada amonijakom s kalcijevim hidroksidom (pri 96°C).



Slika 8. *Strukturna formula fumonizina B1-B4 (FB1: R1-OH, R2-OH ; FB2: R1-H, R2-OH; FB3: R1-OH, R2-H; FB4: R1-H, R2-H)*

FUMONIZINI

Fumonizini predstavljaju skupinu sekundarnih produkata metabolizma koje prozvode različite vrste plijesni iz roda *Fusarium* tijekom rasta na kukuruzu u različitim klimatskim uvjetima, a sačinjavaju je fumonizini A_1, A_2, B_1 – B_4 (Slika 8.). Od 15-ak vrsta plijesni, producenata fumonizina, najviše iz roda *Fusarium*, otkrivenih u posljednjih nekoliko godina posebice se ističu *F. proliferatum, F. nygamani* te *Alternaria alternata* var. Lycopersici. Optimalna biosinteza tih mikotoksina odvija se pri temperaturi od 30°C i aktivitetu vode od 0,98.

FUMONIZIN B_1 (FB_1)

U skupini fumonizina najtoksičniji su fumonizini B_1 i B_2. To su hidrofilni mikotoksini koji su izolirani iz kukuruza onečišćenoga plijesnima *Fusarium verticilloides* i *F. moniliforme*, čija je struktura definirana 1988. Mikotoksikoze prouzročene fumonizinom B_1 rezultiraju leukoencefalomalacijom (LEM) u konja, magaraca i mula i plućnim edemom u svinja. U svijetu je pronađen u uzorcima kukuruza u koncentraciji do 155 mg/kg, a dokazan je i u manjem broju uzoraka i u Hrvatskoj. Dopuštena količina u hrani za konje i svinje u Hrvatskoj iznosi 5 ppm, za perad i telad do 20 ppm, a za goveda 50 ppm. Iako nije utvrđena njegova prisutnost u ljudi, procjenjuje se da njegov dnevni unos u organizam kreće od 0,02 do 440 mg/kg TM, što ovisi o područjima gdje je potrošnja kukuruza velika.

IZVORI U HRANI

Najvažnije nalazište fumonizina: poljoprivredne kulture (kukuruz, zob i neke druge žitarice, brašno, tortile, kukuruzni proizvodi, riža, slatki krumpir, lješnjak, orasi i neki sirevi). U značajnim toksičnim količinama nije pronađen u namirnicama životinjskoga podrijetla (jaja, meso, mlijeko).

ZDRAVSTVENI RIZICI

Iz rezultata brojnih istraživanja provedenih na pokusnim životinjama, ali ne i s potpuno dokazanim djelovanjima u ljudi, može se zaključiti da bi i ljudi izloženi FB_1 mogli imati zdravstvenih malignih posljedica koje su povezane uz bubrege i jetru.

Neka istraživanja (iako još s nepotpunim dokazima) ukazuju na povezanost fumonizina B_1 s učestalošću raka jednjaka u domorodaca Transkaja, kojima je kukuruz glavna hrana, što je potkrijepljeno sa sličnim istraživanjima provedenim u Kini i Italiji.

Dokazani toksični i karcinogeni učinci u pokusnih životinja (ovisno o spolu) jesu: oštećenje i karcinom bubrega, jetre i jednjaka.

IARC je zbog nedostatnih epidemioloških istraživanja na ljudima i zbog dovoljnih dokaza karcinogenosti za životinje uvrstio FB_1 u Skupinu 2B.

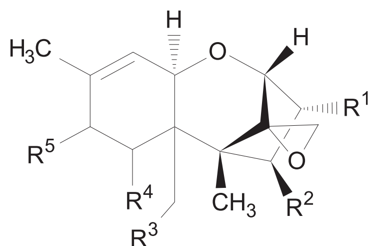
STRATEGIJE SMANJENJA RIZIKA

Termička obrada namirnica s fumonizinom ne utječe bitno na njegov sadržaj i unos u organizam.

Fizikalne metode, kao što je npr. čišćenje, mehaničko uklanjanje, pranje zrnja (npr. vodenom otopinom natrijeva – karbonata), djelomično mogu smanjiti razinu mikotoksina koje proizvode vrste plijesni iz roda *Fusarium*.

TRIHOTECENI

Trihoteceni (Slika 9.) jesu sekundarni metaboliti različitih plijesni iz rodova: *Fusarium, Stachibotrys, Trichothecium, Myrothecium, Phomopsis i Trichoderma* i sačinjavaju skupinu od oko 150 različitih metabolita svrstanih u četiri skupine: A, B, C i D. Najznačajniji predstavnici A skupine mikotoksina jesu: T-2 toksin, HT-2 toksin, diacetoksiscirpenol (DAS), a B skupine: nivalenol (NIV), deoksinivalenol (DON, vomitoksin). Neki od njih djeluju antibakterijski, antifungalno, antiprotozoalno, fitotoksično, citotoksično, karcinostatičko, antisupresivno, antivirusno i insekticidno.



Slika 9. *Strukturna formula trihotecena*

IZVORI U HRANI

Može nastati u pšenici, kukuruzu, raži, ječmu, riži i zobi te se mogu naći u proizvodima od brašna, kukuruznim pahuljicama, hrani za dojenčad, sladu, pivu i drugoj hrani. Vrlo često se nalaze u krmivu i krmnim smjesama.

ZDRAVSTVENI RIZICI

Svrstavaju se u gastrointestinalne toksine, dermatotoksine, imunotoksine, hematotoksine i citotoksine. Posjeduju višestruke biološke učinke.

Istražuju se i njihovo moguće karcinogeno, mutageno i genotoksično djelovanje. Prvo epidemijsko otrovanje trihotecenima, nazvano alimentarna toksička aleukija (ATA), pojavilo se u Sovjetskome Savezu 1932. Smrtnost ljudi izloženih toj epidemiji iznosila je 60 %. Razlog je bilo žito onečišćeno s plijesni *F. sporotrichoides,* koje je prije žetve prezimilo na polju, gdje je visoka vlažnost zrnja pogodovala biosintezi mikotoksina imunosupresivnim djelovanjem.

Najtoksičniji predstavnik iz skupine trihotecena je teratogeni T-2 toksin, dok DON, koji je manje toksičan, prouzročuje već kod niskih koncentracija odbijanje hrane u životinja. Od ostalih predstavnika, uočeno je oštećenje bubrega i erozija probavnoga trakta u nekih životinja, uključivo i u kokoši koje su hranjene krmivom koje je sadržavalo NIV.

Trihoteceni su snažni inhibitori sinteze proteina u eukariota te oštećuju stanice timusa, crijeva, slezene te limfnih žlijezda.

Prouzročuju trihotecenotoksikoze, koje mogu biti akutne ili kronične, što ovisi o vrsti toksina i njegovoj koncentraciji. Klinička slika otrovanja uključuje: dermatitis, mučninu, odbijanje hrane, tahikardiju, nekrozu sluznice i kože, edeme, krvavi proljev, upalu probavnoga trakta, razaranje leukocita i trombocita.

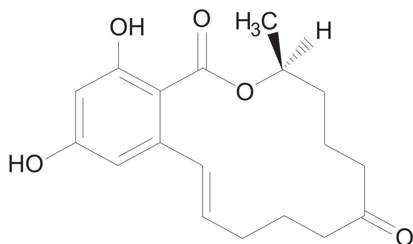
IARC je procijenila da ne postoje dovoljni dokazi za karcinogenost T-2 toksina, DON-a i NIV za životinje i ljude te ih je svrstala u Skupinu 3.

STATEGIJE SMANJENJA RIZIKA

Izbjegavanje konzumiranja prerađevina od kukuruznoga ili pšeničnoga brašna ili riže kontaminiranih trihotecenima. Izbjegavati hranjenje dojenčadi i male djece povećanim unosom žitarica putem dječje hrane, žitnih pahuljica i kašica.

ZEARALENON (ZEA)

Zearalenon (ZEA, sinonim F-2 toksin) ubraja se u estrogene (fitoestrogene) nesteroidne mikotoksine, koji je ime dobio prema plijesni *Giberella zeae*, iz koje je izoliran 1962. godine. Proizvode ga njen anamorf *Fusarium graminearum* te plijesni *F. culmorum, F. cerealis, F. gibbosum* porasle na kukuruzu tijekom zrenja i uskladištenja vlažnoga kukuruza. Kemijska struktura toga spoja (Slka 10.) definirana je 1966. godine.



Slika 10. *Strukturna formula zearalenona*

Reducirani oblik ZEA je zearalenol za koji je dokazano da u krmnoj smjesi za svinje ima 3-4 puta veću toksičnost od ZEA.

Taj metabolit nalazi se na zrnju kukuruza kontaminiranom s plijesni *F. roseum* (posebice u kasnu jesen i u zimi), zbog visokoga sadržaja vode. Stabilan je i ne raspada se pri visokim temperaturama, što upućuje na njegovu postojanost u hrani i nakon termičke obrade.

ZEA je u devedesetim godinama 20. stoljeća pronađen u krvi djevojčica s preranim spolnim sazrijevanjem (Portoriko) te preranim pubertetom (Mađarska) koje su se hranile „zdravom hranom" u kojoj je bio prisutan ZEA, pa je stoga ZEA povezan s nastankom preranoga puberteta.

IZVORI U HRANI

Može se naći u kukuruzu (najčešće), sijenu, stočnoj hrani, pšenici i ječmu, soji, brašnu, sladu, pivu, mlijeku.

ZDRAVSTVENI RIZICI

Učinak kojeg izaziva ZEA u organizmu životinja ovisi o količini (koncentraciji) unesenoga mikotoksina. U istraživanjima provedenim na većem broju životinjskih vrsta dokazano je da su za postizanje izrazito toksičkog učinka ZEA potrebne visoke koncentracije, a isto tako je dokazano da su neke vrste pokusnih životinja osjetljive i na niže koncentracije ZEA (1-5 mg/kg TM). ZEA i njegovi derivati (α-zearalenol i β-zearalenol) imaju estrogeni učinak u svinja i preživača.

U istraživanjima provedenim na uzorcima dječje hrane u EU, dokazana je prisutnost ZEA u većem broju uzoraka, što predstavlja poseban razlog za zabrinutost.

Maksimalno dopuštena koncentracija ZEA u nekim državama Europe za žitarice i brašno kreće se 200-1000 ppb.

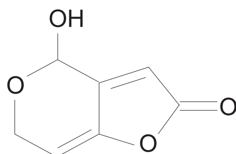
Zbog nepostojanja epidemiološke studije izloženosti ZEA za ljude, ali zbog indicija o karcinogenosti ZEA za životinje, IARC ga je svrstala u Skupinu 3 toksičnih spojeva.

STRATEGIJE SMANJENJA RIZIKA

Izbjegavanje konzumiranja tzv. zdrave hrane pripravljene od žitarica kontaminiranih sa ZEA.

PATULIN (PAT)

Patulin je toksički lakton (Slika 11.), metabolit plijesni iz roda *Penicillium* (*Penicillium expansum, Penicillium patulum*) te nekih vrsta iz roda *Aspergillus* i *Byssachlamys*.



Slika 9. *Strukturna formula patulina*

Zbog svoje antibiotske aktivnosti, u početnim istraživanjima, nakon otkrića smatran je antibiotikom širokoga spektra. Toksičan je za mnoge biološke sustave, ali njegovo značenje u izazivanju bolesti u ljudi i životinja još nije potpuno objašnjeno. Također je toksičan za bakterije, plijesni, praživotinje, sisavce, biljke. Najveći proizvođač patulina je plijesan *Penicillium expansum* i odgovorna je za čestu bolest koja se pojavljuje na jabukama nakon berbe (gnjiljenje, truljenje), odnosno tijekom uskladištenja.

Intenzitet biosinteze mikotoksina patulina ovisi o okolišnim i endogenim čimbenicima (a_w-vrijednost, temperatura, pH, stanje atmosfere - % udjel O_2 i CO_2).

Istraživanjima patulina došlo se do spoznaje da povećana koncentracija CO_2 tijekom uskladištenja može utjecati na biosintezu patulina, no visoke koncentracije dovode do nekih promjena u jabuci poput smanjenja kakvoće, gubitka okusa i promjena na kori. Utjecaj nižeg udjela O_2 (pri 25°C) rezultirao je određenom promjenom koncentracije patulina, ali i fiziološkim promjenama na plodu jabuke. Na proizvodnju toga mikotoksina znatno utječe i temperatura. Ovisno o soju plijesni, njezin optimalan porast i biosinteza patulina zabilježena je pri 25°C. Niže temperature ne zaustavljaju njegovu sintezu, već ju zbog sporijega rasta plijesni odgađaju. Isto tako je primijećeno da stresni uvjeti (smanjenje temperature ili O_2) te niske pH vrijednosti potiču sintezu patulina.

IZVORI U HRANI

Namirnice u kojima najčešće dolazi do biosinteze patulina: jabuke, jabučni sok, kruške, grožđe, pšenica.

ZDRAVSTVENI RIZICI

Toksičan je za mnoge biološke sustave (toksičan za stanice i tkiva u životinja), ali njegovo značenje u izazivanju bolesti u ljudi i životinja još nije potpuno objašnjeno. Također je toksičan za bakterije, plijesni, praživotinje, sisavce, biljke.

WHO je preporučila graničnu koncentraciju patulina u jabučnome soku u iznosu od 50 µg/L.

Zbog nedovoljnih spoznaja o karcinogenosti patulina, IARC ga je svrstala u Skupinu 3 potencijalnih karcinogena.

STRATEGIJE SMANJENJA RIZIKA

Sprečavanje kontaminacije plijesnima i biosinteze patulina može se postići probiranjem i sortiranjem plodova nakon berbe; pravilnim uskladiđštenjem plodova (niža temperatura, niži sadržaj O_2, prikladna relativna vlažnost).

ZAŠTITA OD KONTAMINACIJE MIKOTOKSINIMA

MJERE ZA SMANJENJE RIZIKA:

* Kontrola razvoja plijesni na usjevima, odnosno kontrola okolišnih uvjeta: relativna vlažnost, sadržaj vode u supstratu, temperatura i koncentracija kisika. Ključni je korak sušenje usjeva nakon žetve kojim se sprječava pljesnivost.

* Primjena fizikalnih metoda, kao što je npr. čišćenje, mehaničko uklanjanje, pranje zrnja.

  U nekim slučajevima može se koristiti obrada visokom temperaturom, UV zrakama, X zrakama, mikrovalovima i dr. Ekstrakcija mikotoksina otapalima također daje po-

voljne rezultate. U hranu za životinje mogu se dodati i tvari koje vežu mikotoksine, koje će smanjiti njihovu biološku raspoloživost za životinje. To su npr. kalcijev-aluminosilikat i filosilikat iz prirodnoga zeolita (koriste se za smanjenje koncentracije AFB_1 i ZEA, ali nemaju moć vezanja drugih mikotoksina).

Bentonit je isto jedan od primjera spojeva koji vežu mikotoksine, a uspješan je u vezanju AFB_1, T-2 toksina, ali ne ZEA i NIV.

Kaolin, sepiolit i montmorilonit također vežu AFB_1, ali su manje učinkoviti nego kalcijev-aluminosilikat.

* Kemijske metode uključuju upotrebu kiselina, lužina, oksidansa, reduktivnih tvari, kloriranih supstanci i formalina, u cilju razgradnje mikotoksina u kontaminiranom krmivu i krmnim smjesama. Međutim, zbog visoke cijene i njihovih rezidua u hrani, te se metode rijetko upotrebljavaju.

* Biološke metode uključuju korištenje sredstava za apsorpciju te enzime i mikroorganizme. Od mikroorganizama koji prevode toksički spoj u manje toksičan oblik, a ponekad ga uz nazočnost određenog enzima i razgrade, uključene su neke bakterije, posebice iz skupine bakterija mliječne kiseline, propionibakterija i bifidobakterija u hrani, s ciljem smanjenja koncentracije mikotoksina.

  Mikrobiološke metode uključuju i kontaminaciju biljnoga supstrata sa sojevima plijesni *A. flavus* i *A. parasiticus,* koji će u međusobnome nadmetanju prerasti toksikotvorne sojeve plijesni.

* Primjena eteričnih ulja i bakterija mliječne kiseline kao inhibitornih tvari na rast toksikotvornih plijesni u čistoj i mješovitoj kulturi i biosintezu mikotoksina (npr. OTA i ZEA).

* Svaka primjenjena metoda poskupljuje proizvodnju hrane. Stoga treba primijeniti sve mogućnosti prevencije nastanka mikotoksina. Također je bitna spoznaja da ne postoji metoda istovremenog uklanjanja svih vrsta mikotoksina.

* Upravljanje rizikom povezanim uz kontaminaciju žitarica mikotoksinima moguće je primjenom i korištenjem dobre poljoprivredne prakse (Good Agricultural Practices, GAP) kao prvoga koraka, potom dobre proizvođačke prakse (Good Manufacturing Practices, GMP) za vrijeme uskladištenja, obrade, prerade i distribucije te uključivanje HACCP sustava (Hazard Analysis Critical Control Point; analiza opasnosti kritičnih kontrolnih točaka) u čitavome lancu proizvodnje, od polja do stola (eng. Farm to table approach).

ALGALNI TOKSINI

Alge su jednostanični ili višestanični eukarioti, raširene u velikome broju, koje hranjive tvari dobivaju fotosintezom te proizvode kisik i ugljikohidrate, koje, potom, upotrebljavaju drugi organizmi. Pripadaju carstvu *Protista*. Obitavaju u slatkim i slanim vodama, tlu i u zajednici s biljkama i gljivama.

Brojne planktonske i bentičke alge imaju sposobnost proizvodnje toksičkih spojeva-toksina koji mogu dospjeti u školjkaše kroz njihov sustav za filtriranje vode. Algalni toksini – fikotoksini povezani su s otrovanjima u vodenom okolišu (ribe, školjkaši, vodene ptice, ljudi).

Otrovanja koja mogu nastati unosom u organizam takvih toksina, mogu se, prema svojstvima tih toksina i simptomima koje izazivaju, podijeliti u nekoliko oblika:

- oblici koji nastaju cvjetanjem dinoflagelata: PSP (Paralytic Shellfish Poisoning; paralitičko otrovanje školjkašima); NSP (Neurotoxic Shellfish Poisoning; neurotoksično otrovanje školjkašima); DSP (Diaretic Shellfish Poisoning; dijaretičko otrovanje); otrovanje ciguaterom; VSP (Venerupin Shellfish Poisonin;g venerupin otrovanje školjkašima)

- ASP (Amnesic Shellfish Poisoning; amnesičko otrovanje školjkašima) povezano uz cvjetanje dijatomeja
- Fikotoksini povezani uz cvjetanje cijanobakterija (djeluju na kožu i dišni sustav)

SAKSITOKSINI

Od brojnih fikotoksina, to su toksini dinoflagelata (potencijalni otrov), koji su odgovorni za pojavu nazvanu "crvena plima". Te toksine (saksitoksin, neosaksitoksin) sintetiziraju jednostanične mikroskopske alge – dinoflagelati, vrste *Gonyaulax tamarensis* i *Gymnodinium breve* u školjkašima (dagnje, oštrige) i rakovima tijekom masovnoga razmnožavanja u vrijeme "cvjetanja mora".

IZVORI U HRANI

Rizične namirnice: voda, školjkaši (kamenice i dagnje koje rastu u vodi tijekom cvjetanja dinoflagelata), rakovi.

ZDRAVSTVENI RIZICI

Toksini uneseni u organizam nakon konzumacije takvoga školjkaša izazivaju paralitičko otrovanje (PSP), koje je praćeno djelovanjem na periferni živčani sustav te na koštano-mišićni sustav.

Simptomi koji nastaju nakon 30 minuta do 2 sata su drhtanje usnica, lica, vrata, glavobolja, poteškoće pri disanju, osip, gastrointestinalne poteškoće, poremećaji cirkulacije, paraliza mišića u ljudi, uz mogući letalni ishod u vremenu 8-24 sata.

STRATEGIJE SMANJENJA RIZIKA

Oboljenja se mogu spriječiti izbjegavanjem kozumacije školjkaša u tijeku "crvene plime" i detoksikacijom kontaminiranih školjkaša, a pomoć kod otrovanja je ispiranje želuca aktivnim ugljenom i davanje umjetnoga disanja kod iznenadnih simptoma gušenja.

BREVETOKSINI

Osim PSP otrovanja toksinima dinoflagelata, školjkaši mogu biti uzročnici blažega, neurotoksičnog otrovanja, NSP, koje je povezano s dinoflagelatom *Gymnodinium breve*, koji u kiselim uvjetima proizvodi nekoliko lipofilnih, stabilnih toksina - neurotoksina, nazvanih brevetoksini.

IZVORI U HRANI

Jedini izvor brevetoksina su svježi školjkaši.

ZDRAVSTVENI RIZICI

NSP izazivaju polieteri, tzv. brevetoksini, koji prouzročuju probavne i neurološke pometnje.

Simptomi otrovanja su utrnuće jezika, usana, gubitak okusa, usporen puls, osjećaj topline i hladnoće, proširene zjenice, dijareja.

Oporavak slijedi nakon dva do tri dana.

STRATEGIJE SMANJENJA RIZIKA

Izbjegavanje konzumiranja sirovih (prijesnih) školjkaša; termička obrada.

CIGUATOKSINI I MAITOTOKSINI

Ciguatera otrovanje (CP, Ciguatera Poisoning) prouzročuju termostabilni toksini, ciguatoksini i maitotoksini koji se zbog svoje lipofilnosti nakupljaju u masnome tkivu riba.

To otrovanje nastaje kao posljedica konzumacije ribe u koju je hranidbenim lancem dospio neki iz skupine toksina nazvanih ciguatoksini, kojeg sintetiziraju bentonski dinoflagelati. Od svih ciguatoksina, najznačajniji je CRX-1 toksin. Njegova akumulacija u organizmu ovisi o ponovljivoj izloženosti malim dozama, što rezultira otrovanjem i težim posljedicama, uključivo i smrću.

IZVORI U HRANI

Rizične namirnice: riblje meso (lubin, barakuda, tropske ribe mesožderke).

ZDRAVSTVENI RIZICI

Simptomi se pojavljuju 6-12 sati nakon konzumacije, u nekim slučajevima i kraće. Prouzročuju gastrointestinalne i neurološke probleme, glavobolju, bol u mišićima, drhtavicu, groznicu, u ekstremnim slučajevima zbog poremećaja u dišnome sustavu i radu srca, moguća je i smrt.

Bolest započinje nakon nekoliko sati i traje do dva tjedna.

Lipofilni su. Akumuliraju se u masnome tkivu te, stoga, ponovno izlaganje nižim dozama može izazvati štetne posljedice (otrovanje).

STRATEGIJE SMANJENJA RIZIKA

Izbjegavanje konzumiranja mesa takvih riba.

VENERUPIN TOKSIN

Venerupin je neparalitički biotoksin, koji je povezan s cvjetanjem vrste mikroflagelata *Prorocentrum minimum* i vrlo često slijedi nakon velikih kiša te nakon povećanih količina fosfora, nitrata i amonijaka u morskoj vodi. Izaziva venerupin otrovanje školjkašima (VSP). Prvo otrovanje zabilježeno je 1889. u Japanu, do kojega je došlo nakon konzumiranja školjkaša *Crassostre gigas*, a potom 1941., nakon konzumiranja školjkaša *Tapes japonica*. Istaživanja provedena u Francuskoj na istome dinoflagelatu rezultirala su spoznajom da ne proizvode iste toksine kao japanski sojevi *P. minimum* (što može poslužiti kao objašnjenje izostanka otrovanja školjkašima u Sredozemlju).

IZVORI U HRANI

Nalazi se u školjkašima.

ZDRAVSTVENI RIZICI

Simptomi otrovanja su mučnina, bol u želucu, glavobolja, slabost, gubitak apetita i dr. Prethodi im neuroza, krvarenje iz nosa, usta i desni. U ekstremnim slučajevima, uz povećanu jetru, može se pojaviti žutica, modrice na prsima, vratu i rukama, često i anemija. U ozbiljnim slučajevima, uz uzbuđenje i delirij, može doći do komatoznoga stanja i smrti. Inkubacija traje 24-48 sati.

STRATEGIJE SMANJENJA RIZIKA

Izbjegavanje konzumacije školjkaša.

PFIESTERIA TOKSIN

Taj je toksin produkt heterotrofnoga dinoflagelata *Pfiesteria piscicida* (lat. Piscicida - ubojica riba). Prema nekim istraživanjima provedenim 90-tih godina na obalama Sjeverne Karoline, smatra se da je *Pfiesteria piscicida* odgovoran za cvjetanje mora i pomor riba. Pfiesteria toksin je nestabilan i hlapljiv toksin. Do njegovoga nakupljanja u mesu riba može doći zbog prekomjernoga razmnožavanja alge u onečišćenome moru ili rijeci.

IZVORI U HRANI

Najčešći izvor je meso riba.

ZDRAVSTVENI RIZICI

U organizmu izaziva stvaranje slobodnih radikala, posebice u živčanome sustavu, što prouzročuje poteškoće s koncentracijom (gubitak pamćenja), zbunjenost, glavobolju, kožni osip, grčeve mišića, iritaciju gornjih dišnih puteva i gastrointestinalne smetnje.

STRATEGIJE SMANJENJA RIZIKA

Izbjegavanje konzumiranja mesa riba onečišćenoga Pfiesteria toksinom.

PALITOKSIN

Toksički produkt dinoflagelata i jedan od najjačih poznatih otrova.

IZVORI U HRANI

Nalazi se u mesu riba i rakova.

ZDRAVSTVENI RIZICI

Njegova prisutnost u organizmu može izazvati aritmiju srca, slabost i trnjenje mišičnoga tkiva.

Pretpostavlja se da letalna doza palitoksina za čovjeka iznosi oko 5 µg/kg TM (1 gram može usmrtiti oko 200.000 ljudi).

STRATEGIJE SMANJENJA RIZIKA

Izbjegavanje konzumiranja mesa takvih riba i rakova.

DOMOIČNA KISELINA

Domoična kiselina (Domoic acid, DA) je neurotoksin koji prouzročuje amnesičko otrovanje školjkašima (ASP).

Izolirana je 1958. u Japanu iz crvene alge *Chondria armata*, a dokazano je da ju proizvodi i dijatomeja *Nitzschia varingica.*

IZVORI U HRANI

Najšešće se nalazi u srdelama, inćunima i školjkašima.

ZDRAVSTVENI RIZICI

Prvo izvješće o otrovanju izazvano s DA zabilježeno je 1987. u Kanadi, gdje su umrle tri od 100 otrovanih osoba. Otrovanje se pojavilo kao posljedica konzumiranja plavih atlantskih dagnji, *Mytilus edulis,* koja je prisutna i na našoj obali. DA, kao atipična aminokiselina, izaziva u ljudi i sisavaca neurotoksičnost, a prosječna smrtnost iznosi do 3 %.

Neurološke smetnje u ljudi, posebice u starijih, osjetljivijih (halucinacije, gubitak pamćenja, dezorijentacija, koma), pojavljuju se unutar 48 sati. U težim slučajevima moguće je trajno oštećenje mozga, uz moguću smrt. Gastrointestinalne poteškoće (proljev, bol u abdomenu) nastaju u vremenu od 24 sata.

STRATEGIJE SMANJENJA RIZIKA

Izbjegavanje konzumiranja srdela, inćuna i školjkaša koji su onečišćeni s DA.

LITERATURA

Adams, M. R., Moss, M. O. (1995): Food Microbiology. The Royal Society of Chemistry, Cambridge

Bennett, J.W.; Klich, M. (2003): Mycotoxins. Clinical Microbiology Reviews 16 (3), 497-516

Bibek, R. (2004): Fundamental Food Microbiology. Third ed., CRC Press LLC, London

Commision recomendation on the presence of deoxynivalenol, zearalenone, ochratoxin A, T-2 and HT-2 and fumonisins in product intented for animal feeding 2006/576/EC, Official Journal of the European Union

Creppy, E. E. (2002): Update to survey, regulations and toxic effects of mycotoxins in Europe. Toxicology Letters 127, 19-28

Čadež, V., Teskeredžić, E. (2005.): Patogeni mikroorganizmi i toksini školjkaša. Ribarstvo 63.

Duraković, S., Duraković, L. (2003.): Mikologija u biotehnologiji. Kugler, Zagreb.

Duraković, S., Duraković, L. (2000.): Specijalna mikrobiologija. Durieux, Zagreb.

Fink-Gremmels, J. (2005): Mycotoxins in animal health. European Mycotoxins Seminar Series (2005), 19-41

Jay, J. M., Loessner, M. J., Golden, D. A. (2005): Modern Food Microbiology. Seventh ed., Springer science, New York

Kumar, V., Basu, M. S., Rajendran, T.P. (2008): Mycotoxins research and mycoflora in some commercially important agricultural commodities. Crop Protection 27, 891-905

Pravilnik o najvećim dopuštenim količinama određenih kontaminanata u hrani, NN 154/2008.

Peraica, M., Domijan A-M. (2001): Contamination of food with mycotoxins and human health. Arhiv za Higijenu Rada i Toksikologiju 52, 23-35

Peraica, M., Radić, B., Lucić, A., Pavlović, M. (1999): Toxic effects of mycotoxins in humans. Bulletin of World Health Organization, 77 (9) 754-766

Richard, J. L. (2007): Some major mycotoxins and mycotoxicoses – An overview. International Journal of Food Microbiology 119, 3-10

Sweeney Michael, J. Dobson Alan, D. W. (1998): Mycotoxins production by *Aspergillus, Fusarium* and *Penicillium* species. International Journal of Food Microbiology 43, 141-158

Taylor, S. L. (1988): Marine toxins of microbial origin. Food Technology 42 (3), 94

Van Egmond, H. P. (2004): Natural toxins: risks, regulation and the analytical situation in Europe. Analytical and Bioanalytical Chemistry 378, 1152-1160

ONEČIŠĆIVAČI IZ OKOLIŠA

Industrijske onečišćujuće tvari

prof. dr. sc. Đurđa Vasić-Rački

Industrijske onečišćujuće tvari su kemikalije koje se u hranu mogu unijeti iz globalno onečišćenog okoliša. Mogu biti posljedica tehnološke aktivnosti čovjeka, prometa, prirodnih katastrofa i incidenata, kao npr. šumskih požara i vulkanskih erupcija te posebice nekontroliranoga spaljivanja otpada. To su veoma toksični organski spojevi, kao dioksini, policiklički aromatski ugljikovodici i poliklorirani bifenili.

DIOKSINI

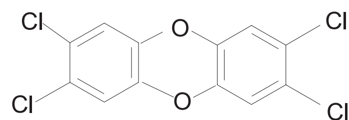
Dioksini su najrasprostranjenije toksične kemikalije u okolišu, koje su posljedica tehnoloških aktivnosti čovjeka. Utjecaj na zdravlje im je usporediv s utjecajem koji je šezdesetih utvrđen za pesticide-DDT. Dioksini nisu topljivi u vodi, nego su jako topljivi u mastima i imaju tendenciju akumulacije u višim životinjskim vrstama, uključujući i čovjeka. Teško se razgrađuju i hlapljivi su pa se lako prenose na velike udaljenosti i zato su transnacionalni onečišćivači okoliša, koji pripadaju grupi postojanih organskih onečišćenja okoliša. Dioksini otpušteni u okoliš prije mnogo godina i danas su prisutni kao onečišćivači.

Kada se govori o dioksinima, onda se misli na grupu stabilnih kloriranih kompleksnih organskih kemijskih spojeva: poliklo-

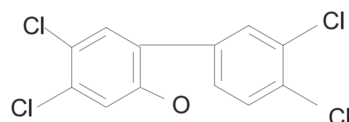
riranih dibenzo-*p*-dioksina (engl. polychlorinated dibenzodioxins-PCDD) i polikloriranih dibenzo-furana (polychlorinated dibenzofurans-PCDF) (Slika 1.), koji imaju slična svojstva i kemijsku strukturu, biološke karakteristike, uključujući i toksičnost, te kemijske i fizičke značajke. Naziv dioksin odnosi se na veliku grupu od 210 različitih dioksinskih spojeva i furana, od čega je njih 17 izrazito toksično. Najproučavaniji je i najtoksičniji dioksinski spoj 2,3,7,8-tetraklorodibenzo-*p*-dioksin (engl. 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-*p*-dioxin-TCDD). Njegova se toksična koncentracija izražava u dijelovima na trilion (ppt-part per trillion). Dioksini su bezbojne, bezmirisne organske tvari koje sadrže ugljik, vodik, kisik i klor.

Dioksini nastaju kao nenamjerni nus-produkti različitih procesa (industrija - proizvodnja drugih kemikalija, kao npr. pesticida i bojila, proizvodnja čelika, bijeljenje papira, domaćinstva - gorenje drva, prirodne katastrofe i incidenti - šumski požari (Slika 2.), vulkanske erupcije te posebice nekontrolirano spaljivanje opasnoga otpada) i zbog toga se dioksini primarno najčešće nalaze u zraku.

Prema izvještaju europskog popisa izvora dioksina, oko 62% emisija u atmosferu su od paljenja komunalnog otpada, postrojenja za preradu željezne rude, spaljivanja kliničkog otpada te postrojenja iz metalne industrije. Ostalih 38% dolazi iz neindustrijskih izvora kao: uređaji za gorenja u domaćinstvu - posebice peći na drvo, slučajni požari u prirodi, te promet – uglavnom kada se koristi benzin.



2,3,6,8-tetraklorodibenzo-p-dioksin



poliklorirani dibenzofuran

Slika 1. *Strukturne formule nekih dioksina.*

Zbog stroge regulative koja se primjenjuje na industrije iz kojih mogu izići dioksini te na spalionice komunalnog i opasnog otpada, u SAD je npr. od 1980. do 2003. smanjena emisija dioksina za 90%. Prema dostupnim literaturnim podatcima, ukupna emisija dioksina u okoliš u Republici Hrvatskoj u razdoblju 1990-2000. procjenjena je na 95-179 g/godinu.



Slika 2. *Šumski požar na Braču.*

IZVORI U HRANI

Iako se primarno nalaze u zraku, dioksini se iz zraka deponiraju u tlo, vodu i biljke i dalje preko životinja, odnosno hrane animalnoga porijekla (meso i mlijeko) ulaze u hranidbeni lanac. Dakle, dioksini mogu dospjeti u hranu na različite načine. Iz izvora nastajanja raznose se zračnim strujanjima i padaju na tlo koje ih apsorbira. U tlo mogu dospjeti i kroz onečišćeni mulj ili kompost, izlijevanjem ili erozijom iz onečišćenih područja. Kako nisu topljivi u vodi, apsorbiraju se na mineralne i organske čestice koje se suspendiraju u vodi. Na taj se način dioksini, koji doneseni zrakom dospiju do površine oceana i mora, uključuju u vodeni hranidbeni lanac.

Ljudi onečišćenom hranom životinjskoga porijekla unose oko 80% dioksina, koji se akumuliraju u masnim tkivima. Kontaminacija ovisi o porijeklu hrane. Meso, jaja, mlijeko, uzgojene ribe i druga hrana mogu biti onečišćeni dioksinima iz stočne hrane kojom se hrane životinje. Morske ribe, na primjer, sadrže 100 000 puta više dioksina negoli vodeni okoliš u kojemu žive.

ZDRAVSTVENI RIZICI

Spoznaje o djelovanju dioksina na zdravlje čovjeka prikupljene su iz preko 20 industrijskih katastrofa, u kojima je opisano oko 1000 slučajeva trovanja dioksinom. Jedno od najpoznatijih trovanja dioksinima posljedice su uporabe kemijske tvari, tzv. „Agent Orange", koju je američka vojska upotrebljavala kao herbicid za uništavanje prašume u kojoj se skrivao neprijatelj, od 1961. do 1971. godine u Vijetnamskome ratu. Taj herbicid je smjesa 2,4-diklorofenoksioctene kiseline (2,4-D) i 2,4,5-triklorofenoksioctene kiseline (2,4,5-T), koja sadrži u tragovima najotrovniji dioksin 2,3,7,8-tetraklorodibenzo-p-dioksin (TCDD), koji je uzrok trovanja kod stanovništva u Vijetnamu i ratnih veterana SAD-a.

Zbog visoke toksičnosti dioksina, npr. Agencija za zaštitu okoliša Sjedinjenih Američkih Država (Environmental Protection Agency – EPA) prati razinu dioksina u okolišu od 1980. godine i procjenjuje rizik na zdravlje ljudi.

Dioksini su kancerogeni te mogu izazvati probleme u reprodukciji i razvoju. Poznato je da uništavaju imunološki sustav i interferiraju s hormonalnim sustavom. Najveći problem za čovjeka je da se oni u organizmu veoma polagano razgrađuju i da se akumuliraju te je zbog toga za zdravlje čovjeka posebno opasno kronično izlaganje dioksinima. Ako je većim količinama dioksina izložena koža, onda se mogu pojaviti ozbiljne kožne bolesti, tzv. klorakne, koje se javljaju unutar dva ili više tjedana nakon izloženosti dioksinima. Klorakne nastaju i kod akutno visokog oralnog unosa dioksina. Pretpostavlja se da je ukrajinski predsjednik Viktor Juščenko 2004 godine otrovan dioksinima, putem unosa hrane, a kao posljedica toga trovanja bio je akutni pankreatitis i promjene na koži lica – klorakne. Najniža opisana doza dioksina koja je izazvala klorakne bila je 828 ng 2,3,7,8-tetraklorodibenzo-*p*-dioksina.

STRATEGIJE SMANJENA RIZIKA

Kako se dioksini akumuliraju u masnome tkivu, treba izbjegavati masno meso, masno mlijeko i mliječne proizvode, a pri konzumaciji riba i peradi treba uklanjati kožu. Na žalost, pranjem, posebice voća i povrća, dioksini se ne mogu ukloniti.

Ti se spojevi određuju plinskom kromatografijom s masenom spektrometrijom. Kao mjera toksičnosti uveden je tzv. Faktor ekvivalentne toksičnosti (engl. Toxicity Equivalent Factor -TEF), koji za najtoksičniji spoj 2,3,7,8-tetraklorodibenzo-p-dioksin iznosi 1. Faktor ekvivalentne toksičnosti uspoređuju *in vivo* i *in vitro* rezultate istraživanja toksičnih učinaka PCDD i PCDF s toksičnim učincima 2,3,7,8-TCDD. Za sve ostale spojeve iz grupe polikloriranih dibenzodioksina (PCDD) i polikloriranih dibenzofurana (PCDF) taj je faktor manji od 1. Na temelju istraživanja na 20 000 ljudi, koje je provedeno u SAD u periodu od 1994-1998. i 6000 vrsta prehrambenih proizvoda, utvrđeni su sljedeći dopušteni mjesečni unosi dioksina

Tablica 1. *Dopušteni mjesečni unosi dioksina za čovjeka iz hrane.*

Vrsta hrane	**Dopušteni mjesečni unos** $pg_{dioksina}/kg_{tjelesne\ težine}$
Mlijeko i mliječni proizvodi	2,3
Jaja i proizvodi	0,3
Masti i ulja	0,3
Ribe i riblji proizvodi	1,1
Voće, povrće i njihovi proizvodi	1,7
Perad i proizvodi	0,5
Meso i mesni proizvodi	4,5
Žitarice, mahunarke, napitci, slatkiši	7,2
Ukupno	16,3

Tablica 2. *Najveće dopuštene količine PCDD i PCDF u nekim vrstama hrane u RH*

Vrsta hrane	**Najveće dopuštene količine (PCDD+PCDF) pg -PCDD/F TEQ/g masti ili proizvoda**
Meso i mesni proizvodi: -meso preživača (goveđe meso, ovčje meso) -perad i uzgojena divljač -svinjetina Jetra i njezini proizvodi	 3 pg PCDD/F-TEQ/g masti 2 pg PCDD/F-TEQ/g masti 1 pg PCDD/F-TEQ/g masti 6 pg PCDD/F-TEQ/g masti
Mišićno meso ribe i riblji proizvodi	4 pg PCDD/F-TEQ/g mokre težine
Mlijeko i mliječni proizvodi, uključujući maslac	3 pg PCDD/F-TEQ/g masti*
Kokošja jaja i proizvodi od jaja	3 pg PCDD/F-TEQ/g masti*
Životinjske masti: -preživača -peradi i uzgojene divljači -svinjska -miješane životinjske masti Ulja i masti -Biljno ulje -riblje ulje namijenjeno za ljudsku uporabu	3 pg PCDD/F-TEQ/g masti 2 pg PCDD/F-TEQ/g masti 1 pg PCDD/F-TEQ/g masti 2 pg PCDD/F-TEQ/g masti 0,75 pg PCDD/F-TEQ/g masti 2 pg PCDD/F-TEQ/g masti

za čovjeka iz hrane izraženi u pg dioksina/kg tjelesne težine, prikazani u Tablici 1.

Na osnovi toksikoloških značajki dioksina, granica dopuštenoga dnevnoga unosa je u području 1-10 pg TCDD/kg tjelesne težine.

Prema Pravilniku o najvećim dopuštenim količinama određenih kontaminanata u hrani, hrana se u Republici Hrvatskoj može stavljati u promet ako količine polikloriranih dibenzodioksina (PCDD) i polikloriranih dibenzofurana (PCDF) nisu više od količina označenih u Tablici 2.

POLICIKLIČKI AROMATSKI UGLJIKOVODICI (ENGL. POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS-PAH-OVI)

Policiklički aromatski ugljikovodici grupa su od približno 200 spojeva koji sadrže dvije ili više kondenziranih aromatskih (benzenskih) prstenova i imaju samo atome ugljika i vodika (Slika 3.). Ti spojevi nastaju kao posljedica nepotpunog izgaranja organskih spojeva, izgaranjem goriva u automobilima pri čemu nastaju npr. benzo[a]piren, benzo[b]fluoranten, benzo[k]fluoranten i indeno[1,2,3-cd]piren te geokemijskim procesima.

Policiklički aromatski ugljikovodici nalaze se u nafti, ugljenu i naslagama katrana. Ti su spojevi topljivi u mastima i uljima. Kako su to kemijski spojevi koji imaju veliku molekulsku masu, nisu hlapljivi i zato se nalaze primarno u tlu, sedimentima i uljnim materijalima. Američka agencija za zaštitu okoliša (Environmental Protection Agency-EPA) označila je 16 policikličkih aromatskih ugljikovodika kao prioritetnih onečišćivača okoliša. PAH-ovi iz zraka razgrađuju se djelovanjem sunčeva svjetla, a iz vode i tla djelovanjem mikroorganizama kroz period od tjedan do mjesec dana. Međutim, neki ostaju godinama u tlu, podzemnim vodama te sedimentima rijeka, jezera i mora. Pri sobnoj temperaturi PAH-ovi su čvrste tvari.

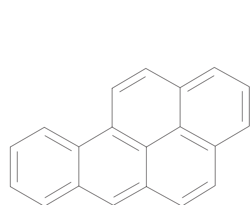
Pri visokim temperaturama ti se organski spojevi djelomično razgrađuju (piroliza) na manje nestabilne fragmente, uglavnom radikale, koji međusobno reagiraju stvarajući relativno stabilne spojeve policikličkih aromatskih ugljikovodika (pirosinteza). Veliki udio PAH-ova može nastati i pri nižim temperaturama (100-150°C), ali je u tome slučaju potreban duži vremenski period, pri čemu nastaju uglavnom alkilirani PAH-ovi.

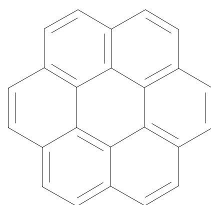
IZVORI U HRANI

Policiklički aromatski ugljikovodici-PAH-ovi dolaze u hranu iz okoliša, pri industrijskoj proizvodnji hrane te pri pripravi hrane u domaćinstvu (Slika 4.).

Najveći sadržaj PAH-ova je pronađen u žitaricama i prerađevinama te morskoj hrani (ribe, školjke) i prerađevinama.

Postupci obrade hrane, kao što su dimljenje i sušenje, kao i kuhanje/pečenje/roštiljanje hrane obično predstavljaju glavne izvore kontaminacije PAH-ovima. Točni mehanizmi for-





Slika 3. *Strukturne formule nekih policikličkih aromatskih ugljikovodika.*



Slika 4. *Priprava hrane na roštilju.*

miranja PAH-ova nisu poznati, ali se zna da PAH-ovi nastaju pirolizom otopljenih masnoća iz hrane.

PAH-ovima mogu biti kontaminirana i neka biljna ulja. Proces sušenja sjemenja za posljedicu može imati kontaminaciju biljnog ulja policikličkim aromatskim ugljikovodicima. Rafiniranjem ulja drastično se reducira sadržaj PAH-ova.

Prisutnost PAH-ova u hrani proučavana je na nekoliko uzoraka mesa i ribe koji su pripremani na dva geometrijski različita plinska roštilja. U tu svrhu korišteni su horizontalni i vertikalni tip roštilja. Kod vertikalnoga roštilja izbjegnuto je kapanje otopljenih masnoća na izvor topline, dok je u slučaju horizontalnoga roštilja otopljena masnoća padala na izvor topline. Uzorci mesa i ribe pripremljeni na vertikalnome roštilju imali su 10-30 puta manju količinu PAH-ova nego uzorci mesa pripremljeni na horizontalnome tipu roštilja.

Literaturni podatci koji govore o prisutnosti PAH-ova u dimljenoj hrani jako su različiti. Glavni razlog takvome neslaganju razlike su u procesima koji se koriste pri dimljenju hrane. Na sadržaj PAH-ova svakako može utjecati i tip i vrsta drveta, temperatura generiranja dima i vrijeme dimljenja. Značajne količine PAH-ova mogu se naći i u kavi, kao posljedica prženja i sušenja kave.

ZDRAVSTVENI RIZICI

Istraživanja na pokusnim životinjama pokazala su da PAH-ovi prouzročuju mutagene i kancerogene promjene pa se, stoga, pretpostavlja da su oni potencijalno mutageni i kancerogeni za ljude. S PAH-ovima se povezuje rak pluća pa su pušači koji udišu dim koji sadrži veću količinu PAH-ova posebno osjetljivi. Dnevna izloženost PAH-ovima kod pušača je 30 puta veća nego kod ostalih. Studija provedena u SAD na Sveučilištu Cornell pokazuje povezanost PAH-ova i raka dojke.

STRATEGIJE SMANJENJA RIZIKA

Treba izbjegavati ili konzumirati u veoma malim količinama meso ili ribu koji su pripravljani na roštilju s ugljenom te dimljenu hranu (špek, suho meso, kobasice i sireve) te piti samo vodovodnu ili flaširanu vodu.

Policiklički aromatski ugljikovodici-PAH-ovi analitički se određuju plinskom kromatografijom.

Tablica 3. *Najveće dopuštene količine benzo(a)pirena u hrani u RH*

Hrana	**Najveće dopuštene količine u hrani µg/kg mokre težine**
Ulja i masti kao hrana ili kao sastojak u pripremljenoj hrani	2,0
Hrana za dojenčad i malu djecu - Dječja hrana i hrana za dojenčad i malu djecu na bazi žitarica - Hrana za dojenčad i prijelazna hrana za dojenčad(2) - Hrana za posebnu medicinsku namjenu (3), posebno za dojenčad	1,0
Meso, dimljena riba i riblji i dimljeni riblji proizvodi	5,0
Meso ribe, isključujući dimljenu ribu	2,0
Mekušci, školjkaši, glavonošci, isključujući dimljene	5,0
Školjkaši	10,0

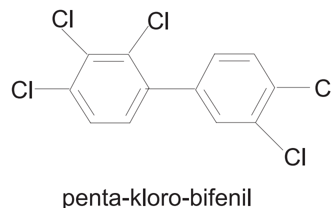
Za smjesu policikličkih aromatskih ugljikovodika-PAH-ova, referentna kemikalija je benzo[a]piren. Benzo[a]piren je izabran kao referentna kemikalije jer je njegova toksičnost najbolje karakterizirana. Faktor ekvivalentne toksičnosti (TEF) za svaki PAH se određuje kao relativna toksičnost prema benzo[a]pirenu, čiji je TEF jednak 1. Prema istraživanjima koje je provela Europska agencija za sigurnost hrane (European Food Safety Authority-EFSA), pri prosječnom uzimanju hrane dopušten dnevni unos PAH-ova u Europi varira od 3,9 do 6,5 ng/kg tjelesne težine i danu s obzirom na benzo[a]piren, kao referentni pokazatelj toksičnosti, jer je najbolje karakteriziran. Taj se unos može referirati na smjesu dva PAH-a benzo[a]piren i krizen od 10,7 do 18,0 ng/kg tjelesne težine i danu ili četiri PAH-a 19,5 do 34,5 ng/kg tjelesne težine i danu te osam PAH-ova 28,8 do 51,3 ng/kg tjelesne težine i danu.

Pitka voda koja nije obrađena (nije iz vodovoda) može sadržavati oko pet puta više PAH-ova, a njihova koncentracija u tlu koje je u područjima gustoga prometa (gradovi) i automobilskih ispušnih plinova je oko 50 puta veća negoli u područjima koja nisu onečišćena. Maksimalna dopuštena količina PAH-ova u Republici Hrvatskoj je 0,1 μg po litri stolne vode.

U Tablici 3. navedene su najviše dopuštene količine benzo[a]pirena, jednog od PAH-ova u hrani koja se stavlja na tržište u Republici Hrvatskoj, a koja je regulirana Pravilnikom o najvećim dopuštenim količinama određenih kontaminanata u hrani.

POLIKLORIRANI BIFENILI (ENGL. POLYCHLORINATED BIPHENYLS-PCB)

Poliklorirani bifenili su grupa sintetskih organskih spojeva kod kojih je jedan ili svih deset atoma vodika iz bifenilne molekule zamjenjen atomom klora. Molekula bifenila sastoji se od dva međusobno vezana benzenska prstena. Kemijska

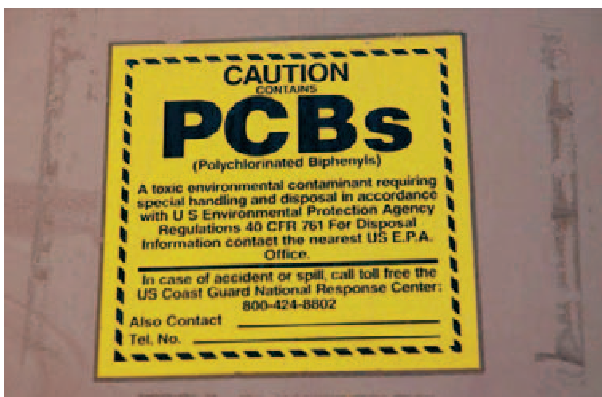


Slika 5. *Strukturna formula penta-kloro-bifenila.*

bruto formula tih spojeva je $C_{12}H_{10-x}Cl_x$, gdje x predstavlja broj atoma klora, a strukturna formula, npr. Pentaklorobifenil, prikazana je na Slici 5.

PCB-i su grupa od teoretski 209 kloriranih kemijskih spojeva, koja je usko vezana uz dioksine. 12 spojeva polikloriranih bifenila pokazuju sličnu toksičnost kao i dioksini pa se često nazivaju „PCB-i slični dioksinima“. To su viskozne kapljevine bez mirisa i okusa, prozirne do žućkaste, visoke toplinske vodljivosti, a male topljivosti u vodi. Kemijski su inertni, jako su stabilni, imaju mali tlak para i topljivi su u organskim otapalima, uljima i mastima. Zbog tih značajki, oko 130 PCB-a imalo je široku uporabu u industriji (u proizvodnji boja, premaza, tinte, adheziva, u hidrauličnim sistemima, u električnim transformatorima, u proizvodnji plastičnih masa kao aditivi za stabilizaciju, u vakuum pumpama itd.) te kao pogodni fluidi - ulja u transformatorima te rashladni mediji u hladnjacima. PCB-i su opasne i štetne kemikalije koje je proizveo čovjek (Slika 6.)

Od 1970. započela je zabrana proizvodnje polikloriranih bifenila, ali time nije riješen problem kontaminacije okoliša navedenim spojevima. Kako su poliklorirani bifenili imali široku primjenu, a jako se apsorbiraju u tlu i imaju vrlo spori proces biorazgradnje, još uvijek su uzrok onečišćenja okoliša, a time i hrane.



Slika 6. *Jedan od komercijalnih polikloriranih bifenila.*

Industrijska proizvodnja polikloriranih bifenila počela je 1929. godine, a njihova toksičnost spoznata je veoma brzo kroz industrijske incidente pa je već 1940. godine maksimalna koncentracija u zraku bila propisana na 1 mg/m^3 zraka. Procjenjuje se da je do 1970. proizvedeno u cijelome svijetu oko milijun tona smjese PCB-a. Iako je proizvodnja, prodaja i prerada PCB-a zabranjena od 1980. u cijelome svijetu, ti spojevi i dalje dolaze u okoliš zbog nepravilnoga zbrinjavanja otpada ili korištenja u električnim (transformatori) i hidrauličkim (vakuum pumpe) uređajima.

IZVORI U HRANI

PCB-i se nalaze najviše u tlu, jer se isto kao i dioksini dobro apsorbiraju na sitne mineralne i organske čestice te se tako rasprostranjuju u okoliš. Domaće su životinje izložene PCB-ima uzimanjem stočne hrane s onečišćenoga tla te PCB-e akumuliraju u mesu, jetri i posebice u masnome tkivu. Mogu biti preneseni u mlijeko i jaja. U žena koje su bile izložene PCB-ima u vrijeme trudnoće, pronađeni su PCB-i u majčinome mlijeku. Prosječni sadržaj PCB-oba u svježoj ribi je 12,5 ng/g riblje težine, a u ribljem ulju čak 70,2 ng / g masti. Stoga je riba veoma značajan izvor PCB-a.

Više od 90% izloženosti „PCB-ima koji nisu slični dioksinima" je putem hrane. Za tu je grupu kemikalija prosječni dopušten dnevni unos putem hrane od 10 do 45 ng/kg tjelesne težine, a za djecu do šest godina, gdje je isključena dojenčad, prosječni je dopušten dnevni unos putem hrane od 27do 50 ng/kg tjelesne težine.

Toksičnost PCB-a u hrani spoznata je već dosta rano prilikom industrijskih incidenata koji su se dogodili. Između 1947. i 1977. godine General Electric, kompanija iz SAD-a, je u rijeku Hudson ispustila 590 000 kg PCB-a, a 1976. zabranjen je ribolov na toj rijeci, jer se utvrdilo da ribe sadrže visoku razinu PCB-a i predstavljaju nedopušten rizik za zdravlje ljudi. PCB-i su se nataložili u riječnome sedimentu. Poznato je trovanje PCB-ima tzv. Yusho, koje se dogodilo u Japanu 1968., i Yu-Cheng u Tajvanu 1979. Rižino je ulje bilo onečišćeno Kanechlorom 400, japanski komercijalni proizvod PCB-a, te polikloriranim dibenzofuranima i polikloriranim kvartarnim fenilima.

Drugi izvori, kao npr. zrak u zatvorenim prostorima, prašina i tlo, ne sudjeluju značajno na izloženost ljudi PCB-ima.

ZDRAVSTVENI RIZICI

Neki poliklorirani bifenili prouzročuju oštećenja dezoksiribonukleinskih kiselina, ubrzavaju rak jetre kod štakora te su, vjerojatno, kancerogeni i za čovjeka. Studije radnika izloženih većim količinama PCB-a povezuju PCB-e s karcinom pluća i jetre. Žene izložene većoj količini PCB-a u vrijeme trudnoće rađaju djecu s manjom težinom, smanjenog imuniteta te problemima s motorikom i u razvoju. Neke su studije pokazale da PCB-i mijenjaju razine spolnih hormona (ne samo estrogena, nego i testosterona) te tako utječu na reproduktivne funkcije.

Kako je za djecu do šest godina prosječni dopušteni dnevni unos PCB-a 27 do 50 ng /kg tjelesne težine, taj je unos u prosjeku kod djece 2,5 puta veći negoli kod odraslih. Posebice su izložena dojenčad, koja mogu unositi dnevno prilikom dojenja od 230 do 7300 ng/kg tjelesne težine PCB-e. Kod popula-

Tablica 4. Najveće dopuštene količine dioksina i PCB-a u hrani u RH

Vrsta hrane	Najveće dopuštene količine dioksina i PCB-a
Riba i riblji proizvodi	8,0 pg/g mokre težine
Jaja i proizvodi od jaja	6,0 pg/g masti
Meso i mesni proizvodi	1,5-4,5 pg/g masti
Mlijeko i mliječni proizvodi	6,0pg/g masti

cije ribara s Baltičkoga mora prosječni dopušteni unos PCB-a putem ribe je oko 40 ng/ kg tjelesne težine, što može iznositi dnevno i do 80 ng/kg tjelesne težine.

STRATEGIJE SMANJENJA RIZIKA

Isto kao i kod dioksina, treba smanjiti konzumaciju masti i ulja te ribe, posebice ribe predatora (grabežljivaca). Istraživači su izračunali, na temelju razine onečišćenja s PCB-ovima, da nakon 70 godina redovitog uzimanja 200 g lososa tjedno rizik da se razvije rak kod rizične skupine: npr. trudnica, djece i dojilja je tisuću puta veći, što je jednako povećanju rizika od 0,0001%. Usporedbe radi, rizik od kardiovasukalrnih bolesti, ako se riba izbaci iz prehrane je 30%. Prema tome ribu treba konzumirati, ali joj uklanjati kožu, te masno tkivo i iznutrice.

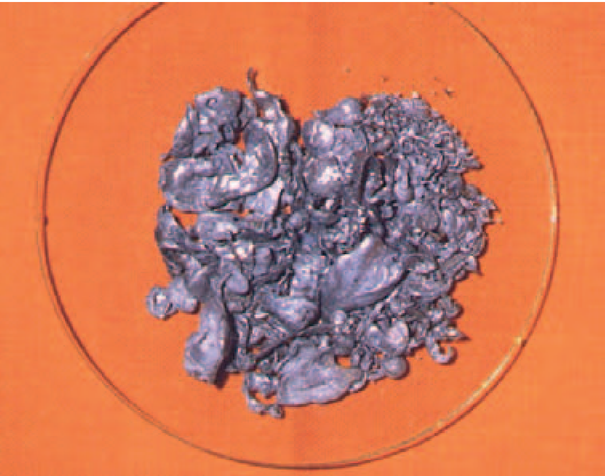
Prema Pravilniku o najvećim dopuštenim količinama određenih kontaminanata u hrani u Republici Hrvatskoj, hrana se može staviti u promet ako količine polikloriranih bifenila ne prelaze količine navedene u Tablici 4.

TEŠKI METALI

Teški metali su prirodne sastavnice zemljine kore. Oni su veoma postojani, tako da cjelokupan iznos njihovih emisija iz prirode i tehnoloških aktivnosti čovjeka dospijeva u tlo i vodu. Zbog svoje postojanosti, visoke otrovnosti i sklonosti da se akumuliraju u ekosustavu, teški su metali opasni za žive organizme. Teški metali koji djeluju isključivo toksično i nisu biogeni su kadmij, olovo i živa.

Kadmij

Kadmij (Cd) je kemijski element. To je srebrnobijeli, prilično mekan teški metal, sličan cinku i živi (Slika 7.). Otkriven je još 1817. godine. Pojavljuje se u prirodi kao primjesa u sulfidnim rudama cinka i olova (sfaleritu i galenitu), koje ga u prosjeku sadrže oko 0,3% i nusprodukt je pri dobivanju cinka. Njegovu samostalnu rudu, kadmijev blistavac-grinokit (CdS), rijetko se može naći u prirodi. Omjer kadmija prema cinku je od 1:100 do 1:12000 u mineralima i tlu. Proizvodnja Cd započela je između 1930. i 1940. Pronađen je i u enzimu ugljičnoj anhidrazi,



Slika 7. *Kadmij*

ali nema dokaza da je Cd metal esencijalan za ljude. Najviše se koristi u nikal-kadmij baterijama (Ni-Cd baterije koje se mogu puniti) te kao kadmijev telurid u solarnim pločama. Dugo se koristio i kao žuti pigment za bojila u obliku sulfida. Helij-kadmijev laser je popularan zbog svoga plavoljubičastoga svjetla. Veoma je toksičan i kancerogen (samo za pokusne životinje u vrlo visokim dozama) pa je njegova ukupna upotreba opala 10 puta između 1970. i 2009., a EU je 2004. zabranila uporabu kadmija u elektronici, osim u nekim izuzetcima.

Kadmij dolazi u okoliš iz prirodnih izvora, ali i kao posljedica čovjekove djelatnosti u industriji i poljoprivredi, i potencijalna je opasnost u okolišu. Ljudi su izloženi kadmiju prilikom gorenja fosilnih goriva i komunalnog otpada te kroz onečišćenu hranu i vodu, koji su glavni izvori izloženosti kadmiju za nepušače, a duhan, odnosno pušenje za pušače.

IZVORI U HRANU

Kadmij se apsorbira u tlu iz kojega ga uzimaju biljke te tako, preko konzumacije hrane direktno ili preko životinja, ulazi u hranidbeni lanac. Riža i pšenica mogu prirodno akumulirati kadmij iz tla. Može se naći kao onečišćivač u umjetnim gnojivima te mulju koji se koristi za gnojidbu tla. Usjevi mogu biti onečišćeni i prašinom koja sadrži kadmij, npr. u blizini rudnika cinka. U životinja je pronađen u bubrezima te u školjkama. Za jetru je karakterističan porast metalotioneina (protein male molekularne mase, sastavljen od šezdesetak aminokiselina na koji se veže Cd) i metala tijekom npr. rasta riba. Očigledna je akumulacija Cd u jetri i bubrezima sa starošću jedinki pa jetra i bubrezi predstavljaju primarna tkiva za akumulaciju Cd. S obzirom na akumulaciju Cd, jetra i bubrezi predstavljaju pogodne indikatorske organe za praćenje učinka metala i to praćenjem indukcije metalotioneina na staničnoj razini.

Voće i povrće, u prosjeku, najviše doprinosi unosu putem hrane, zatim žitarice, riba i meso.

Prilikom konzumiranja hrane samo 5 % od kadmija unesenog u organizam se apsorbira pa se, stoga, može reći da je hrana izvor oko 3-5% kadmija.

ZDRAVSTVENI RIZICI

Kadmij može u organizmu zamijeniti cink, kalcij i kalij i teško ga je ukloniti. Zadržava se u bubrezima i jetri i do 40 godina te u kostima. Kada, zbog povišenog izlaganja, poraste količina akumuliranoga kadmija u čitavome tijelu na 120 mg, odnosno njegova koncentracija u bubrežnome korteksu prijeđe 200 ppm, odnosno 200 µg/g tkiva, dolazi do specifičnih oštećenja bubrega, što prouzročuje drugačiji metabolizam kadmija. Metalotionein sakuplja Cd i omogućava njegovo izlučivanje putem urina. Međutim, previsoke koncentracije Cd blokiraju ili smanjuju učinkovitost metalotioneina. Oštećenje bubrega očituje se prvenstveno zatajivanjem tubularne reapsorpcije s posljedičnom proteinurijom, posebice proteina male molekularne mase, te glukozurijom i fosfaturijom. Uzima se da je izlučivanje proteina male molekularne mase prvi znak poremećaja u tubularnoj funkciji, dok ostale vrijednosti u urinu mogu još uvijek biti u normalnim granicama.

Kadmij je prvenstveno toksičan za jetru i bubrege, zatim probavni trakt, a kroničnim unosom uz nedostatan unos Ca ili zbog visokog unosa može se ugraditi u kosti i izazvati tzv. itai-itai, tj. bolest bolnih kostiju. Ljudi koji su npr. konzumirali rižu onečišćenu s kadmijem dobili su itai-itai bolest. Kadmij se akumulirao u riži, koja je rasla uz rijeku ispod jednoga rudnika cinka u Japanu. Duhan, odnosno pušenje, također je izvor kadmija koji se unosi u organizam udisanjem, a pluća apsorbiraju gotovo 50% udahnutoga kadmija iz cigaretnoga dima.

Osjetljive populacije su fetusi i mala djeca (pojačana apsorpcija Cd), starije osobe, populacije koje konzumiraju veće količine školjkaša, bubrežni bolesnici i osobe s deficitarnim unosom Ca i Fe.

Tablica 5. *Kadmij u hrani u RH*

Naziv hrane	**Maksimalne dopuštene količine kadmija mg/kg mokre težine**
Jetra goveda, ovaca, svinja, peradi i njihovi proizvodi	0,5
Bubrezi goveda, ovaca, svinja i peradi	1,0
Ribe(2) i riblji proizvodi	0, 05
Rakovi, osim glave i prsa jastoga i sličnih velikih rakova	0,5
Školjkaši	1,0
Glavonošci bez iznutrica	1,0
Soja	0,2
Gljive	1,0
Mekinje, klice, pšenica i riža	0,2
Ostale žitarice i proizvodi od žitarica	0,1

STRATEGIJE SMANJENJA RIZIKA

Izbjegavati prečesto konzumiranje jetre i bubrega životinja, a prilikom uzimanja npr. školjki ukloniti iznutrice koje su najviše onečišćene kadmijem. Utvrđeno je da Zn, Cu, Se, Fe i antioksidansi umanjuju ili sprječavaju neke od toksičnih učinaka Cd.

1988. godine zajedničko je ekspertno povjerenstvo Organizacije za hranu i poljoprivredu Ujedinjenih naroda (Food and Agriculture Organization of the United Nations – FAO) i Svjetske zdravstvene organizacije (World Health Organization - WHO) (The Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives – JECFA) utvrdilo privremenu vrijednost dopuštenoga tjednoga unosa (Tolerable Weekly Intake - TWI) kadmija od 7 µg/kg tjelesne težine, koja je potvrđena 1995. i 2003., a revidirana 2009. od strane Europske agencije za sigurnost hrane (European Food Safety Authority - EFSA) na 2,5 µg/kg tjelesne težine.

Kadmij se određuje atomskom apsorpcijskom spektrometrijom, kao i drugi teški metali, a maksimalne dopuštene vrijednosti kadmija u hrani u Republici Hrvatskoj regulirane su Pravilnikom o najvećim dopuštenim količinama određenih kontaminanata u hrani i prikazane su za neke vrste hrane u Tablici 5.

OLOVO

Olovo (Pb) je kemijski element. To je mekan, teški metal niskoga tališta (Slika 8.), koji je u uporabi još od antičkoga doba za transport vode. Plavobijele je boje kada se svježe prereže, ali na zraku brzo prelazi u tamnosivu boju bez sjaja. U prirodi se nalazi u obliku olovnoga sulfida, u rudi koja se naziva olovni sjajnik (galenit sadrži 86,6% olova), te u rudama zajedno sa srebrom, cinkom i bakrom te kao samorodno olovo. Upotrebljava se već tisućama godina (od 6400. prije Krista), jer se lako ekstrahira iz rude i lagano se obrađuje. Nije podložan koroziji pa se upotrebljava za držanje jako korozivnih kapljevina, npr. sumporne kiseline, te otuda i njegova primjena za akumulatore. Slabo se otapa u vodi. Najraširenija je njegova primjena u novije vrijeme bila u obliku organskoga spoja tetraetil olova, za povećanje oktanskoga broja u benzinu. Lako se kuje i oblikuje pa se koristi i u građevini. Ukupna svjetska



Slika 8. *Olovo*

godišnja proizvodnja je oko 8 milijuna tona, od čega je polovica iz recikliranog otpada. Zbog tehnološke aktivnosti ljudi, danas se pojavljuje i u atmosferi kao olovni sulfat i olovni karbonat.

Olovo dolazi u okoliš iz prirodnih izvora, ali i kao posljedica čovjekove djelatnosti i potencijalna je opasnost u okolišu. Zbog široke uporabe, nalazi se u otpadu. Koristi se za automobilske akumulatore, kao zaštita od radijacije, za keramičke glazure, za pripravu posebnih vrsta stakla (kristal), u građevinarstvu itd., a neke su uporabe olova zabranjene, kao npr. olovna bojila (olovno bjelilo), tetraetil-olovo kao antidetonator u benzinu, vodovodne cijevi, lemljenje konzervi.

IZVORI U HRANI

Olovo kao onečišćivač tla široko je rasprostranjen u okolišu, budući da je olovo prisutno iz prirodnih izvora, a može ući u tlo kroz podzemne rezervoare goriva ili kroz prašinu od starih otpadnih olovnih boja te iz različitih industrijskih djelatnosti, ali i iz olovnih cjevovoda zakopanih u zemlju. Biljke uzimaju olovo direktno iz tla, ali olovo može, također, ući i kroz lišće te stabljiku te tako ulazi u hranidbeni lanac. Olovo može ući u hranu i prilikom njene proizvodnje, distribucije, skladištenja i kuhanja. Životinje, npr. goveda, kokoši i sl., izložene su olovu konzumacijom hrane (trave, sjemenja) iz onečišćenoga tla. Na olovo su posebno osjetljiva goveda i ovce.

ZDRAVSTVENI RIZICI

Čovjek je izložen toksičnome djelovanju olova unosom hrane i vode koje su onečišćene olovom, ali i udisanjem čestica tla, prašine i starih bojila. Olovo se brzo apsorbira u krvotok i negativno djeluje na centralni nervni, krvožilni i imunološki sustav te bubrege. Otrovno djelovanje olova spoznato je i dokumentirano već u starome Rimu, Grčkoj i Kini. Djeca apsorbiraju 50% unesenog olova u organizam, a odrasli od 10-20%, pa su djeca posebice osjetljiva populacija. Apsorpcija olova u probavnome traktu povećava se pri ishrani koja je siromašna na kalciju, željezu i cinku. Apsorbirano olovo iz probavnoga trakta prelazi u krvnu plazmu, a zatim meka i tvrda tkiva, gdje se tijekom vremena akumulira, pa može utjecati na gotovo svaki organ ljudskoga tijela. Posebice se akumulira u kostima, gdje se može zadržati i do 30 godina. Prilikom trudnoće i dojenja, povećava se mobilnost olova iz kostiju, koje onda kroz placentu, odnosno kroz majčino mlijeko, prelazi na još nerođeno dijete, odnosno dojenče. Olovo je toksičan metal koji prouzročuje oštećenja nervnoga sustava, posebice kod fetusa i male djece, što se očituje u zaostajanju pri razvoju, poteškoćama pri čitanju i učenju, govornim poteškoćama, poremećajima koncentracije, smanjenome kvocijentu inteligencije, problemima u ponašanju te srčanim i bubrežnim oboljenjima. Duža izloženost olovu ili njegovim solima može izazvati nefropatiju i bolove u donjem dijelu trbuha. Može izazvati slabost u prstima i gležnjevima. Jaka izloženost olovu može izazvati pobačaj kod trudnica i smanjuje plodnost u muškaraca. Olovo u organizmu remeti sintezu hema, što ima za posljedicu anemiju.

Tablica 6. Olovo u hrani u Republici Hrvatskoj

Naziv hrane	Maksimalne dopuštene količine olova (mg/kg $_{mokre\ težine}$)
Mlijeko (sirovo mlijeko), mlijeko za proizvodnju mliječnih proizvoda i toplinski obrađeno mlijeko	0,02
Hrana za dojenčad (početna i prijelazna hrana) hrana za malu djecu na bazi mlijeka)	0,02
Meso goveda, ovaca, svinja, peradi i njihovi proizvodi, osim iznutrica	0,1
Jestive iznutrice goveda, ovaca, svinja, peradi i njihovi proizvodi	0,5
Mišićno meso riba	0,3
Rakovi, osim tamnoga rakovoga mesa	0,5
Školjkaši	1,5
Glavonošci bez iznutrica	1,0
Žitarice (uključujući heljdu), mahunarke i zrna mahunarki	0,2
Krumpir (oguljeni), zeljasto i lisnato povrće, uzgojene gljive	0,1-0,3
Voće, osim bobičastog i sitnog voća	0,2
Masti i ulja	0,1
Voćni sokovi, koncentrirani voćni sokovi (za direktnu konzumaciju) i voćni nektar	0,05
Vino, jabukovača, kruškovača i voćno vino	0,2

Utvrđeno je da su ljudi u Europi izloženi dnevnom unosu olova hranom od 0,36 do 1,24 µg/kg tjelesne težine, odnosno 0,73 do 2,43 µg/kg tjelesne težine, ovisno o nižoj ili višoj granici potrošnje hrane.

STRATEGIJE SMANJENJA RIZIKA

Da se smanji utjecaj olova na djecu, njihova prehrana treba biti bogata proteinima i kalcijem iz mlijeka i mliječnih proizvoda te željezom i cinkom. Kristalno posuđe i čaše treba upotrebljavati samo kratko vrijeme prilikom serviranja, a piće i hranu ne smije se čuvati dulje u tom posuđu. Treba izbjegavati konzumaciju hrane (voće i povrće) iz nekontroliranog uzgoja u vrtovima pokraj cesta.

1993. je Zajedničko ekspertno povjerenstvo organizacije za hranu i poljoprivredu Ujedinjenih naroda (Food and Agriculture Organization of the United Nations – FAO) i Svjetske zdravstvene organizacije (World Health Organization - WHO) (The Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives – JECFA), postavilo privremeni dopušten tjedni unos (Provisional Tolerable Weekly Intake - PTWI) za olovo od 25 µg/kg tjelesne težine. Ta se vrijednost odnosi na unos iz svih izvora (zrak, piće, voda i hrana). Istraživanja su pokazala da se ta vrijednost u Europi kreće između 2-12 µg/kg tjelesne težine.

Olovo se određuje atomskom apsorpcijskom spektrometrijom, kao i drugi teški metali. Maksimalne dopuštene vrijednosti olova u hrani u Republici Hrvatskoj regulirane su Pravilnikom o najvećim dopuštenim količinama određenih kontaminanata u hrani i prikazane su za neke vrste hrane u Tablici 6.

ŽIVA

Živa (Hg) je kemijski element i jedan je od pet elemenata koji se javljaju u kapljevitom obliku pri sobnoj temperaturi i normalnome tlaku. U elementarnom stanju teški je srebrnobijeli metal (Slika 9.). Toksična je već u veoma malim količinama te kao takva predstavlja potencijalnu opasnost za zdravlje ljudi. Javlja se u okolišu u metalnom, anorganskom i organskom obliku. Najznačajniji izvori emisije žive za čovjeka su hrana (ribe), amalgan (korišten u stomatologiji-plombe) i cjepiva.

Najznačajniji prirodni izvori žive su vulkani, koji doprinose otprilike polovici atmosferske emisije žive. Ostali su izvori posljedica čovjekove aktivnosti, 65% nastaje pri gorenju u termoelektranama na ugljen i plin iz kojih živa nije prije gorenja uklonjena, 11% nastaje pri proizvodnji zlata emisijom iz rudnika zlata, 6,8% iz proizvodnje neželjeznih metala, 6,4% iz proizvodnje cementa i 3% iz odlagališta komunalnoga i opasnoga otpada te spaljivanja mulja, 3% iz proizvodnje sode, 1,4% iz proizvodnje željeza u čelika, 1,1% iz proizvodnje baterija i 2,0% iz drugih izvora. U atmosferu se otpušta u tri oblika: kao elementarna živa, vezana na sitne čestice i oksidirana živa. Živa koja dospije u atmosferu može i do godinu dana putovati kroz atmosferu, prije nego se oksidira i zatim vezana na sitne čestice, daleko od izvora, padne na zemlju ili u more. Oksidirana živa pronalazi se u vodi. Trenutno se u okoliš otpušta godišnje iz svih izvora oko 4800-8300 tona žive pa je onečišćenje atmosferskom živom u gradskim područjima 0,01-0,02 $\mu g/m^3$ na otvorenome, a prosječno 0,069 $\mu g/m^3$ u zatvorenome prostoru.



Slika 9. *Živa*

Živa u okoliš ulazi i preko otpadnih tvari i materijala, kao npr. autodijelova, baterija, fluorescentnih lampi, termometara (Slika 10.), medicinskih produkata i termostata, a proizvođači nastoje u tim proizvodima smanjiti količinu žive. U prirodi se nalazi u obliku živinoga sulfida, spoja sa sumporom, koji se naziva cinober ili rumenica. Redukcijom cinobera, dobiva se crveni pigment vermilion, koji je jako otrovan pri uzimanju na usta ili udisanju. Najotrovniji oblici žive su organski spojevi, kao dimetil-živa i metil-živa. Trovanje živom moguće je i pri izlaganju topljivim živinim spojevima, kao npr. živinom kloridu, udisanjem prašine, para i onečišćenoga zraka ili hraneći se ribama koje su onečišćene živom.

IZVORI U HRANI

Kada živa, dospjela u atmosferu, padne u obliku kiše ili snijega ponovo na zemlju, bakterije je, u tlu i sedimentima mora i jezera, pretvore u metil-živu. U tom obliku uzima je fitoplankton, vodeno bilje i životinje i tako hranidbenim lancem i bioakumulacijom dospijeva do čovjeka.

Koncentracija metil-žive ovisi o mnogo čimbenika: koncentraciji žive u vodi, pH vode i temperaturi, koncentraciji otopljenih čvrstih i organskih tvari u vodi, prisustvu sumpora i drugih kemijskih tvari u vodi, pa je bioakumulaciju metil-žive teško predvidjeti.

Osim kroz utjecaj žive iz okoliša, ljudi su najviše izloženi utjecaju žive konzumacijom morske hrane: riba i školjkaša, koji imaju

prirodnu tendenciju koncentriranja žive u obliku metil-žive u svojim tijelima. Ribe koje su na vrhu hranidbenoga lanca, kao morski psi, tune, sabljarke i skuše, sadrže višu koncentraciju žive, jer ih ti organizmi akumuliraju (Slika11.). Kako su živa i metil-živa topljivi u mastima, nalazi ih se najviše u utrobi, ali je ima i u mišićnome tkivu riba. Najpoznatije trovanje živom iz morskih riba bilo je u Minamati, Japan 1953., i naziva se Minamata bolešću. Dojilje koje su bile izložene metil-živi u prehrani, preko majčinoga mlijeka, izložile su metil-živi svoju dojenčad, koja su imala mentalnih problema u razvoju. Kod novorođenčadi onih trudnica koje su konzumirale veće količine zatrovane ribe, uočeni su isti simptomi trovanja živom, jer metil-živa prolazi placentu. Ostala hrana (biljke, gljive) sadrži pretežito anorgansku živu koja je manje toksična od organske.

Ovisno o prehrani, ribe i školjkaši predstavljaju najveći dio (30-100%) Hg unesene hranom, zatim dolaze žitarice te voće i povrće.

ZDRAVSTVENI RIZICI

Živa može biti u nekoliko oblika. Anorganska živa slabo se apsorbira (<10% unesene žive) kroz probavni sustav čovjeka. Živine se pare apsorbiraju u plućima, a metil-živa gotovo se potpuno (>90%) apsorbira nakon unosa u probavni trakt.

Uzimanjem anorganske žive hranom, njen oksidirani oblik može izazvati grčeve u trbuhu, čir na želucu i poremećaj u radu bubrega. Rezultat poremećaja rada bubrega oksidiranom živom je tzv. proteinuria, pri kojoj urin sadrži abnormalne količine proteina.

Stalna izloženost utjecaju živinih para može kod ljudi izazvati različite poremećaje centralnoga živčanoga sustava, čije posljedice mogu biti: drhtanje, poremećaji sna, pa sve do gubitka pamćenja, depresije, delirija i halucinacija.

Konzumacija ribe s povećanim sadržajem metil-žive može dovesti do povećane razine žive u krvi nerođenoga djeteta i male djece, koja može oštetiti njihov nervni sustav u razvoju. Na trovanje živom posebice je osjetljiv mozak fetusa i male djece. Kod odraslih osoba male se količine žive u organizmu povezuju s kroničnim neurodegerativnim bolestima, kao što su Perkinsonova bolest, Alzheimerova bolest, reumatoidni artritis itd., te poremećajima imunološkoga sustava i alergijama.

Prema tome, opasnost od trovanja živom za čovjeka ovisi o kemijskom obliku žive, količinama kojima je čovjek izložen, starosti osobe (fetus je najosjetljiviji), vremenu izloženosti, načinu izloženosti: udisanjem, unosom hrane, kožnim kontaktom te prethodnim zdravstvenim stanjem osobe koja je izložena.

STRATEGIJE SMANJENJA RIZIKA

Rizik od žive u ribama i školjkama ovisi o količini ribe i školjaka koja se jede te o sadržaju žive u pojedinim vrstama ribe i školjaka. Zbog toga su američka Administracija za hranu i lijekove (Food and Drug Administration – FDA) i Agencija za zaštitu okoliša (The Environmental Protection Agency - EPA) preporučile trudnicama, dojiljama i maloj djeci da izbjegavaju određene vrste ribe i školjaka s povećanim sadržajem žive, a konzumiraju one s manjom količinom žive. Tako je preporuka da se izbjegava meso velikih riba grabežljivica, kao npr. morskoga psa i sabljarki, jer one sadrže velike količine žive, te da se tjedno jede dva puta riba koja ima malo žive, kao npr. konzervirana nemasna tuna, losos i som.

Najveća količina metil-žive pronađena je, prema jednoj EU studiji, u mesu lososa i iznosi 500 µg/kg ribe te se ta količina ribe može konzumirati tjedno u dva riblja obroka bez opasnosti po zdravlje i uzeta je kao referentna vrijednost.

Privremeni dopušten tjedni unos (engl. Provisional Tolerable Weekly Intake - PTWI) metil-žive je za odrasloga čovjeka bio do 2003. 200 µg odnosno 3,3 µg/kg tjelesne težine, a od 2003. 1,6 µg/kg tjelesne težine, odnosno u SAD-u još manje (engl. Provisional Tolerable Daily Intake - PTDI) 0,1 µg/kg tjelesne težine i danu, tj. PTWI je 0,7 µg/kg tjelesne težine i tjednu. Za

odrasle osobe od npr. 60 kg ta utvrđena dopuštena tjedna količina žive unesena hranom odgovara količini od 0,1 do 1,0 µg/kg tjelesne težine.

Fermentirana hrana, kao npr. jogurt, ili prerađena hrana, kao npr. kiselo zelje, mogu smanjiti trovanje organizma živom. Isto tako i selen (Se) u preporučenim količinama kao dodatak prehrani ima pozitivan utjecaj na detoksifikaciju organizma živom.

Živa se određuje atomskom apsorpcijskom spektrometrijom, a njeni organski spojevi plinskom i kapljevinskom kromatografijom visokog učinka.

Navedene količine žive i njezinih spojeva dopuštenih u ribama prema Pravilniku o najvećim dopuštenim količinama određenih kontaminanata u hrani iznose 0,5-1,0 mg/kg.

LITERATURA

Adamo D, Stacchini P,Turrini A, Sermoneta C, Arcella D, Baldini M, Leclerco C: An application of probabilistic modelling: human exposure to lead from food in Italy. Congress of Risk Analysis: Opening the Process. Proceedings,. p. 889-892, Creta. 2001.

Blanuša M, Jureša D: Lead, Cadmium, and Mercury Dietary Intake in Croatia, Arh Hig Rada Toksikol **52:**229-237, 2001.

Commission Regulation (EC) No 1881/2006 setting maximum levels for certain contaminants in foodstuffs. 2006.

Commission Regulation (EC) No 333/2007 laying down the methods of sampling and analysis for the official control of the levels of lead, cadmium, mercury, inorganic tin, 3-MCPD and benzo(a)pyrene in foodstuffs. 2007.

Department of Health and Human Services, Public Health Service, Agency for Toxic Substances and Disease Registry ATSDR: Public Health Statement- Polychlorinated Biphenyls (PCBS). 1-9, 2000.

Department of Health and Human Services, Public Health Service, Agency for Toxic Substances and Disease Registry ATSDR: Public Health Statement-Clorinated Dibenzo-p-Dioxins (CDDs). 1-2, 1999.

European Commission-Health and Consumer Protection Directorate-General, Scientific Committee on Food: Opinion of the Scientific Committee on Food on the risks to human health of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in food. 1-84, 2002.

European Food Safety Authority: Opinion of the Scientific Panel on Contaminants in the Food Chain on a request from the Commission related to mercury and methylmercury in food. The EFSA Journal **34:** 1-14, 2004.

European Food Safety Authority: Opinion of the Scientific Panel on Contaminants in the Food Chain on a request from the Commission related to cadmium in food. The EFSA Journal **980:** 1-139, 2009.

Faroon M O, Keith S, Smith-Simon C, De Rosa TC: Polyclorinated Biphenyls: Human Health Aspects.1-64,World Health Organization, Geneva, 2003.

Federal Institute for Risk Assessment: Lead and cadmium do not belong in toys. BfR Opinion No.048/2009. 1-11, 2009.

Gidlow D A: Lead toxicity. Occupational Medicine . **54:** 76-81, 2004.

Herceg Romanić S: Poliklorirani bifenili i organoklorovi pesticidi s posebnim osvrtom na njihovu prisutnost u iglicama crnogoričnog drveća. Arh Hig Rada Toksikol **53:**21-30, 2002.

http://www.fda.gov/Food/FoodSafety/Product-SpecificInformation/Seafood/FoodbornePathogensContaminants/Methylmercury/ucm115662.htm.

International Union of Food Science&Technology, IUFoST: Chemical Hazards in Food. IUFoST Scientific Information Bulletin, 1-15, 2008.

Knežević Z: Kontaminacija hrane organskim štetnim tvarima. Hrvatski časopis za javno zdravstvo **3:** 2007. http://www.hcjz.hr/sadrzaj.php?broj_casopisa=9

Lazarus M, Vicković I, Šoštarić B, Blanuša M: Heavy Metal Levels in Tissues of Red Deer *(Cervus elaphus)* from Eastern Croatia. Arh Hig Rada Toksikol **56:**233-240, 2005.

Ministarstvo zdrastva i socijalne skrbi RH: Pravilnik o dopuštenim količinama određenih kontaminanata u hrani. Narodne novine 154/08, 2008.

Pacyna E G, Pacyna J M, Steenhuisen F, Wilson S: Global anthropogenic mercury emission inventory for 2000. Atmos Environ **40:** 4048-4063, 2006.

Raymond J L: Mercury: selenium interactions and health implications. SMDJ **7:** 72-77, 2004.

Satoh H: Occupational and Environmental Toxicology of Mercury and Its Compound. Ind. Health **38**: 153-164, 2000.

Sofilić T, Rastovčan-Mioč A, Šmit Z: Značaj emisije polikloriranih dibenzo-*p*-dioksina i dibenzofurana od procesa proizvodnje željeza i čelika. Kem. Ind. **55:** 511-522, 2006.

Tomić T, Šegudović N: Udio policikličkih aromatskih ugljikovodika u uzorcima dizelskog goriva HPLC metodom. Goriva i maziva **42:** 283-291, 2003.

Washington State Department of Ecology: Evaluating the Toxicity and Assessing the Carcinogenic Risk of Environmental Mixture Using Toxicity Equivalency Factors. 1-8.

Wiberg E: Anorganska kemija. Školska knjiga, Zagreb, 1967.

Woodard E, Snedeker MS: Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Breast Cancer Risk. Fact Sheet #*41*,1-6, Cornell Center for the Environment, Institute for Comparative and Environmental Toxicology, 2001.

Zaccaroni A, Andreani G, Ferrante MC, Carpene E, Isani G, Lucisano A: Metal Concentration in the Liver and Kidney of Raptor Species from the Calabria Region, Italy. Acta Veterinaria (Beograd*)* **58:** 315-324, 2008.

Zahir F, Rizwi J S, Haq S K, Khan R H: Low dose mercury toxity and human health, Environ .Toxicol. Phar. **20:** 351-360, 2005.

Radioaktivni elementi

prof. dr. sc. Tomislav Klapec

Riječ je, zapravo, o radioaktivnim izotopima elemenata ili radionuklidima koji su sposobni emitirati radioaktivno (ionizirajuće) zračenje prilikom prijelaza u stabilni oblik atomske jezgre. Među najvažnijim radionuklidima koji se mogu naći u hrani i vodi su ^{3}H, ^{14}C, ^{131}I, ^{134}Cs, ^{137}Cs, ^{40}K, ^{89}Sr, ^{90}Sr, ^{222}Rn, ^{226}Ra, ^{228}Ra, ^{228}Th, ^{235}U, ^{239}Pu, itd.

IZVORI U HRANI

Osim uobičajenoga prisustva u okolišnome tlu, zraku i vodi, pojačana izloženost može biti prouzročena antropogenim izvorima, poput rudnika (uranija), znanstvenih i medicinskih ustanova, nuklearnih centrala, havarija nuklearnih centrala i eksplozija nuklearnog oružja. Ovisno o meteorološkim uvjetima, radioaktivne čestice mogu dospjeti vrlo daleko od mjesta eksplozije u obliku tzv. fallouta ili radioaktivne prašine. Biljna hrana može sadržavati radioaktivne izotope koji se na biljke talože iz zraka ili apsorbiraju na korijen i podzemne dijelove biljke poput uranija. Također se radionuklidi mogu apsorbirati iz tla, pri čemu opseg apsorpcije ovisi o koncentraciji i svojstvima izotopa te sastavu tla (udio organske tvari, pH, i dr.), kao i vrsti biljke. Prisustvo srodnih elemenata u tlu koji su esencijalni biljci može značaj-

no utjecati na apsorpciju (npr. Ra se može apsorbirati umjesto Ca zbog sličnosti). Prijelazom radioaktivnih elementa iz tla u biljke, koncentracija se smanjuje stotinjak puta. Druga zaštitna barijera je prijelaz iz biljaka u životinjska tkiva, pri čemu, također, dolazi do redukcije razine za 10 do 1000 puta. Ipak, ribe i školjkaši koncentriraju radionuklide od 10 do 10000 puta u odnosu na okoliš. Mlijeko, u situacijama povećane prisutnosti radionuklida u okolišu, npr. poslije nuklearne nezgode (Černobil), sadrži više koncentracije ^{131}I. Radionuklidi u vodu za piće uglavnom dospijevaju erozijom prirodnih depozita s kojima su, npr., podzemne vode, u dodiru. Radon-222 je primjer plina koji se, osim izravno preko pluća, može u organizam unijeti i vodom za piće te zajedno s produktima vlastitoga raspada, čini oko 54% izloženosti ionizirajućem zračenju iz prirodnih izvora.



Slika RTox01 *– Čokolada s dodanim radijem*

Općenito, najviše radionuklida može se očekivati u ribi, školjkašima, mesu i iznutricama, mlijeku i mliječnim proizvodima, žitaricama, orasima, bobičastome voću i divljim gljivama. Zanimljiv trend je uzeo maha tridesetih godina prošloga stoljeća kada je novootkriveni element radij dodavan u niz kozmetičkih, odjevnih i prehrambenih proizvoda. Primjerice, u Njemačkoj je na tržište lansirana čokolada s radijem te reklamirana kao proizvod koji pomlađuje (Slika RTox01; izvor: www.dissident-media.org). Prema procjenama dnevnog unosa, uobičajena izloženost radionuklidima hranom i vodom znatno je manja od neškodljivoga kroničnog unosa. Primjerice, prosječni unos uranija u SAD-u je maksimalno 1,5 µg iz vode i isto toliko iz hrane. Ukupno, to je više od 80 puta manje od razine minimalnoga rizika (ATSDR).

ZDRAVSTVENI RIZICI

Nema dokaza štetnosti uobičajenih razina radioaktivnosti prirodnoga podrijetla. S druge strane, kronična izloženost višim dozama radionuklida, zbog emisije radioaktivnoga zračenja, dovodi do opsežne produkcije slobodnih radikala i oksidativnoga stresa, uz mogućnost karcinogenog, mutagenog i teratogenog učinka. Lokacije spomenutih učinaka u organizmu ovise o samom elementu, tj. mjestu njegova nakupljanja. Razmatranje potencijalne opasnosti od radioaktivnih elemenata mora uzeti u obzir stopu apsorpcije u probavnome traktu, raspodjelu u organizmu, vrijeme poluraspada ($t_{1/2}$, vrijeme potrebno da se početna količina radioaktivnog izotopa smanji za polovicu), biološko vrijeme poluživota (t_{biol}, vrijeme za koje organizam izluči polovicu prisutnoga radionuklida) te vrsta radijacije koju emitiraju. Većina radionuklida slabo se otapa i apsorbira u probavnome traktu, dok su najopasniji oni koji, poput stabilnih izotopa esencijalnih elementa ili zbog sličnosti njima, aktivno sudjeluju u metabolizmu. Primjerice, jod-131 se apsorbira gotovo u potpunosti (naročito djeca!) i nakuplja u štitnjači. Velike količine mogu uništiti tiroidno tkivo i prouzročiti rak. Ima relativno kratko $t_{1/2}$ od 8 dana (ukupni životni vijek oko 12 dana) i t_{biol} od 138 dana. Cezij-134 i cezij-137 također se vrlo dobro apsorbiraju, zbog sličnosti kaliju, te se raspodjeljuju po čitavom organizmu. Radioaktivni ^{14}C može ozračiti čitavi organizam ugradnjom u organske molekule tijela, dok tricij (^{3}H) ima poluvrijeme raspada od 12 godina, ali mu je t_{biol} samo 10 dana. Radioaktivni izotopi radija i stroncija mogu izazvati rak kosti i leukemije zbog ugradnje u kost umjesto Ca i dugoga zadržavanja u koštanoj strukturi (^{90}Sr: $t_{1/2}$=28 godina, t_{biol}=36 godina; ^{226}Ra: $t_{1/2}$=1600 godina, t_{biol}=30-50 godina). Apsorpcija snažno ovisi o mineralnome

statusu organizma i udjelu kalcija u hrani, pri čemu adekvatan unos znatno umanjuje apsorpciju tih radionuklida. Mala djeca su, zbog pojačanoga rasta i potreba za kalcijem, najosjetljivija populacija. Radon-222 je u plinovitome stanju na temperaturi tijela i utvrđeno je brzo izlučivanje putem pluća nakon oralnog unosa. Izloženost višim dozama toga radionuklida preko dišnoga trakta povezuje se s povećanim rizikom raka pluća. Izotopi uranija slabo se apsorbiraju, a nisu ni jak izvor radioaktivnosti (npr., ^{235}U ima vrijeme poluraspada od 700 milijuna godina, ali se polovica unesene doze izluči iz organizma već za 20 dana). Smatra se da su štetni poput teških metala, izazivajući nefrotoksične učinke kod visokih doza. U posljednje vrijeme aktualan je problem tzv. osiromašenog uranija, iako nema dokaza o njegovoj karcinogenosti. Epidemiološke studije koje su se bavile izloženošću osiromašenom uraniju utvrdile su veću vjerojatnost pojave malformacija kod potomstva čiji su roditelji bili izloženi prije začeća ili tijekom trudnoće.

Po nekim procjenama, karcinogeni učinak uobičajene izloženosti radionuklidima iz vode i hrane je mali i čini tek 0,3% ukupnih smrtnih slučajeva prouzročenih rakom. Ipak, u nekim su krajevima svijeta više prirodne razine radioaktivnosti u okolišu, čime je i rizik štetnih posljedica veći.

STRATEGIJE SMANJENJA RIZIKA

Kod akutne izloženosti radiojodu (havarije nuklearnih centrala, eksplozije nuklearnog oružja), preporuča se tretman kalij jodidom ili sličnim solima koje će umanjiti nakupljanje ^{131}I u štitnjači. Obratno, ukoliko se želi sniziti razina radiojoda u mlijeku u sličnim izvanrednim situacijama, nužno je smanjiti unos stabilnoga joda mliječnih životinja, jer će se više radioizotopa zadržati u štitnjači i do 60% manje izlučiti u mlijeko. Općeniti nutricionistički pristup smanjenja štete je, kao što je gore navedeno, najučinkovitiji već u fazi apsorpcije radionuklida, koja značajno opada kod adekvatnog unosa mineralnih tvari. Sukladno načinu djelovanja radioaktivnih tvari, pojačan unos antioksidanasa i aminokiselina sa sumporom (zbog poticanja sinteze najvažnijeg endogenog antioksidansa – glutationa), mogao bi ublažiti posljedice izlaganja. Također, u područjima pogođenim černobilskom katastrofom, gdje je i 20-ak godina poslije neizbježna konzumacija kontaminiranih lokalnih poljoprivrednih proizvoda (prvenstveno radiocezijem, ^{137}Cs), vrši se tzv. dekorporacija toga radioizotopa suplementacijom prehrane pektinima jabuke, ribiza, morske trave, grožđa i sl. Provode se i mjere koje reduciraju razine radionuklida u mesu, dodatkom aditiva krmivima (ferocijanidi, zeoliti, mineralne soli). Adsorbensi mogu se dodavati i tlima poradi nadzora prijelaza radioizotopa u ratarske kulture, kao i antagonisti radiostroncija (gašeno vapno i umjetna gnojiva na bazi kalcija) ili radiocezija (umjetna gnojiva obogaćena kalijem). Postupci (bio)remedijacije tla koji najviše obećavaju uključuju specijalne načine obrade tla, uzgoj biljnih vrsta koje izvlače radionuklide iz tla ili tretman tla odabranim fungalnim mikroorganizmima koji mogu imobilizirati radionuklide. Posebnim šumarskim zahvatima može se spriječiti širenje radionuklida u okolišu koji će, npr., u područjima kontaminiranim černobilskom havarijom biti opasno radioaktivan sljedećih tri stoljeća. Iskušavane su i metode sprječavanja akumulacije radionuklida u ribi dodatkom vapna ili kalija jezerskoj vodi. Voda za piće se u izvanrednim situacijama može dodatno pročistiti adsorbensima, poput zeolita i aktivnog ugljena. Preradom krumpira u škrob, ugljikohidratnih sirovina u šećere ili mlijeka u vrhnje i maslac, može se ukloniti najveći dio prisutnih (vodotopljivih) radioizotopa. Drugi su se načini prerade hrane pokazali učinkovitim: pranje, prešanje, guljenje, uklanjanje nejestivih dijelova voća i povrća, tretman tekućih namirnica adsorbensima ili termičko tretiranje tijekom kojega dolazi do isparavanja hlapljivih radionuklida i/ili gubitka u vodi za kuhanje, usoljavanje (uklanjanje radiocezija) ili otkoštavanje (uklanjanje radiostroncija) ribe i mesa i dr.

Važećim hrvatskim pravilnicima definirane su najviše količine određenih radionuklida u vodi i hrani, kao i dopuštene primljene doze radioaktivnosti.

LITERATURA

Agency for Toxic Substances and Disease Registry: Toxicological profile for radon. US DHHS, 2008. http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp145.html [20.03.2010]

Beresford NA, Voigt G, Wright SM, Howard BJ, Barnett CL, Prister B, Balonov M, Ratnikov A, Travnikova I, Gillett AG, Mehli H, Skuterud L, Lepicard S, Semiochkina N, Perepeliantnikova L, Goncharova N, Arkhipov AN: Self-help countermeasure strategies for populations living within contaminated areas of Belarus, Russia and Ukraine. Journal of Environmental Radioactivity 56:215-239, 2001.

Crout NMJ, Beresford NA, Mayes RW, MacEachern PJ, Barnett CL, Lamb CS, Howard BJ: A model of radioiodine transfer to goat milk incorporating the influence of stable iodine. Radiation and Environmental Biophysics 39:59-65, 2000.

Deshpande SS: Handbook of Food Toxicology. Marcel Dekker, 2002.

Green N: The effect of storage and processing on radionuclide content of fruit. Journal of Environmental Radioactivity 52:281-290, 2001.

Ministarstvo zdravstva i socijalne skrbi: Pravilnik o najvećim dopuštenim količinama određenih kontaminanata u hrani. Narodne novine 154/08, 2008.

Ministarstvo zdravstva i socijalne skrbi: Pravilnik o zdravstvenoj ispravnosti vode za piće. Narodne novine 47/08, 2008.

Nesterenko AV, Nesterenko VB, Yablokov AV: Radiation protection after the Chernobyl catastrophe. Annals of the New York Academy of Sciences 1181:287-327, 2009.

Smith JT, Voitsekhovitch OV, Håkanson L, Hilton J: A critical review of measures to reduce radioactive doses from drinking water and consumption of freshwater foodstuffs. Journal of Environmental Radioactivity 56:11-32, 2001.

Weiss JF, Landauer MR: Protection against ionizing radiation by antioxidant nutrients and phytochemicals. Toxicology 189:1-20, 2003.

Zhu YG, Shaw G: Soil contamination with radionuclides and potential remediation. Chemosphere 41:121-128, 2000.

Ostali elementi

Niz elemenata iz prirodnog ili kontaminiranog okoliša mogu prouzročiti štetu kod prekomjernog unosa. Relevantni u tome pogledu mogu biti aluminij, kromij, nikl, mangan, pa čak i željezo. Ti se elementi detaljnije obrađuju na drugim mjestima u Priručniku te će u sljedećem odlomku biti spomenuti samo njihovi glavni izvori iz prirodnog okoliša. Nastavak podpoglavlja opisuje potencijalno problematične elemente - arsen, selenij, jod i fluor.

Primjerice, unosu aluminija putem hrane najviše doprinose aditivi te migracija iz opreme ili kuhinjskoga pribora s kojim namirnica dolazi u dodir tijekom obrade, pripreme ili čuvanja. Ipak, ovisno o fizikalno-kemijskim svojstvima tla, pojedine biljke mogu ga pojačano apsorbirati iz tla i nakupljati u svome tkivu. Kombinacija kontaminiranog ili tla s prirodnim višim sadržajem Al i uvjeta (npr. tzv. kisele kiše), koji mu povećavaju topljivost i apsorpciju, može rezultirati visokim razinama u namirnicama biljnoga podrijetla. Također, taj se element ponegdje može pronaći u prirodno višoj koncentraciji u vodi za piće. Mangan je sveprisutan u hrani. Pojačano ga nakupljaju biljke, poput zelenoga čaja, ali i druge, ukoliko rastu na tlu s visokom koncentracijom toga elementa. Utvr-

đene su visoke razine u pojedinim pripravcima ljekovitoga bilja te u pitkoj vodi, zbog prirodno visokih razina u podzemnim i bunarskim vodama. Koncentracija kromija u hrani (voće, povrće, žitarice, meso, i dr.) jako ovisi o geokemijskim faktorima. Prisustvo toksičnijeg, šesterovalentnog oblika u vodi i tlu, ukazuje na industrijsko zagađenje. Zabilježeno je više slučajeva trovanja djece unosom suplemenata željeza. Nema nedvojbenih dokaza o esencijalnoj ulozi nikla u ljudskom organizmu, za razliku od gore navedenih elemenata. Unosi se hranom (kakao, čokolada, orasi, mahunarke, meso, žitarice, i dr.) ili vodom za piće, u koje dospijeva iz tla s prirodno visokim koncentracijama ili zbog industrijske kontaminacije.

ARSEN

Riječ je o metaloidu čiji najčešći oblici u hrani i/ili vodi su anorganski spojevi, prvenstveno arsenati (AsO_4^{3-}) i arseniti (AsO_3^{3-}), kao i organske molekule, poput arsenobetaina ili arsenokolina.

IZVORI U HRANI

Anorganske kemijske vrste toga elementa najčešće se mogu pronaći u visokim razinama u vodi za piće, ukoliko podzemne vode dolaze u dodir s depozitima koji sadrže As u povišenoj koncentraciji. Visoka koncentracija As u vodi za piće zabilježena je u nizu zemalja (Čile, Bangladeš, Indija, Kina, Tajvan, SAD, i dr.), uključujući nekoliko lokacija u Hrvatskoj (Istočna Slavonija). Koncentracija As u vodovodnoj vodi dva sela pored Vinkovaca, prije ugradnje odgovarajućih pročistača, bila je 60 puta viša od dopuštene. Tako se već unosom litre vode za piće dnevno, unosilo gotovo tri puta više As od tzv. razine minimalnoga rizika (ATSDR). Zabilježeni su i slučajevi industrijskoga zagađenja vode i tla, kao i povišene razine zbog nekadašnjega raširenoga korištenja pesticida na bazi spojeva As. Namirnice s visokim sadržajem anorganskog As najčešće su biljnoga podrijetla (žitarice, naročito riža, te klice i mekinje), uzgojene na kontaminiranome tlu, kao i neke vrste jestivih morskih trava i njihovih proizvoda (često tzv. Hijiki, tj. *Sargassum fusiforme*, Slika Oe01). Visoke su razine ponekad posljedica industrijskih nezgoda tijekom proizvodnje hrane. Riba i školjkaši uglavnom nakupljaju organske spojeve As. Žitarice daleko najviše doprinose unosu anorganskog As hranom, osim ako nije riječ o populacijama izloženim kontaminiranoj vodi za piće.



Slika Oe01 *– Hijiki, morska trava koja sadrži znatne koncentracije arsena*

ZDRAVSTVENI RIZICI

Prirodna i ina kontaminacija podzemnih voda najvažniji je problem vezan uz izloženost spojevima arsena. Riječ je o anorganskim vrstama As, dok su organski spojevi znatno manje toksični ili netoksični. Toksičnost anorganskog As uključuje promjene na koži (hiperkeratoze, pa i rak kože), neurotoksičnost i karcinogenost, a postoje indicije da bi mogao djelovati i kao reproduktivni i razvojni toksin te izazivati dijabetes. Kardiovaskularna toksičnost arsena povezuje se s hipertenzijom i tzv. bolešću crnih stopala (eng. blackfoot

disease; javlja se uglavnom na Tajvanu te se smatra da dodatni, lokalni faktori sudjeluju u etiologiji), zbog poremećaja periferne cirkulacije, kao i s aterosklerozom, srčanim, moždanim udarom i dr.

Metabolizmom anorganskog As u organizmu načelno dolazi do detoksifikacije i bržeg izlučivanja, iako postoje dokazi da su neki metaboliti toksičniji od početnih spojeva. Upravo nasljedna svojstva pojedinaca, u smislu učinkovitosti detoksikacijskih reakcija, kao i procesa koji utječu na njegovu raspodjelu i izlučivanje iz organizma, stoga se smatraju odgovornim za uočenu veću osjetljivost pojedinaca na toksičnost (i sposobnost izazivanja raka) toga elementa. Fetusi i dojenčad (koja nije hranjena majčinim mlijekom nego kašicama) slabo su zaštićeni zbog propusnosti placente za As i nedovoljno razvijenih sustava detoksikacije i izlučivanja. Utvrđeno je da visoke doze As tijekom tih faza razvoja povećavaju rizik raka u kasnijoj (teenagerskoj) dobi. Žene su nešto bolji metabolizatori As u odnosu na muškarce, što se odražava i na rizik bolesti vezanih uz izloženost. Pothranjene populacije iz siromašnih krajeva svijeta, najvjerojatnije zbog nedostatka faktora koji posreduju u detoksikaciji As u tijelu (vidi dolje), također bi mogle biti posebno osjetljive. Naročito zapažena i istraživana je interakcija selenija (Se) i As. Ti se elementi slično metaboliziraju i izlučuju iz organizma, a identificirano je i nekoliko drugih mehanizama kojima Se interferira učinke As, uključujući antioksidantno djelovanje selenija. Većina radova utvrdila je zaštitno djelovanje Se, iako neki dokazi ukazuju na nepostojanje uočljivog učinka ili čak pojačavanje štetnosti u uvjetima jako visoke izloženosti arsenu.

Procijenjeni srednji unos anorganskog As u zemljama EU unutar je raspona doza koje kroničnim unosom, navodno, neznatno povećavaju rizik raka i kožnih lezija. Tomu su najizloženije skupine s povišenim unosom gore spomenutih namirnica i/ili kontaminirane vode za piće.

STRATEGIJE SMANJENJA RIZIKA

Pravilnicima je u Hrvatskoj određena najviša razina koja se smije nalaziti u namirnicama i vodi za piće, bilo da je riječ o vodovodnoj ili mineralnim i drugim vrstama voda koje se nalaze na tržištu.

Postoji veći broj razvijenih, učinkovitih metoda i izvedbi uređaja za snižavanje razine prisutnog anorganskog As u vodi. Koagulacijske i flokulacijske metode (aglomeracija čestica uz aluminate, alaun ili feri okside, pa njihova filtracija) su među najčešće korištenim postupcima. Primjena apsorbensa (zeoliti, aktivni ugljen, željezni oksidi, nanočestice, i dr.) i ionskih izmjenjivača je moguća, a dokazana je i učinkovitost jeftinih apsorbensa, poput ljuske kokosa, riže, fungalne biomase i sl. Također, različite izvedbe membranske filtracije su primjenjive, iako su skuplje u provedbi, uz sporiji protok vode. Sustavi za precipitacijske procese su jednostavni, jeftini i selektivni, ukoliko se uvjeti (pH, količina koagulanta i dr.) prilagode ciljnim razmjerima uklanjanja toga elementa. Učinkovitima su se pokazale i neke oksidacijske metode (As^{3+} u As^{5+}) uz vodikov peroksid, ozon, klor ili izlaganje sunčevom svjetlu u prisustvu feri iona i dr., nakon čega slijedi uklanjanje precipitacijom ili apsorpcijom. Zamislivo je i uklanjanje arsena iz vode uz pomoć pojedinih mikroorganizama te različite kombinacije gore navedenih metoda, s ciljem što veće učinkovitosti uz održavanje ekonomičnosti cjelokupnoga postupka pročišćavanja.

Priprema hrane može utjecati na promjenu vrste i količine spojeva As u namirnicama. Npr., uklanjanje ovojnice zrna žitarica (riže) može znatno sniziti razine As. Pranjem riže prije kuhanja te kuhanjem uz suvišak vode (koja se baca) može se ukloniti i do 60% toga elementa. Kuhanjem drugih vrsta namirnica (tjestenina, povrće) gubi se značajan udio As, osim ako nije riječ o kontaminiranoj vodi. Uočena je pretvorba organskih vrsta As iz jednog u drugi spoj kod pripreme hrane na visokim temperaturama. Značaj takvih reakcija u smislu promjene štetnosti namirnice najvjerojatnije je mali.

Dokazana je pretpostavka je da antioksidansi mogu ublažiti štetne posljedice prekomjerne izloženosti tome prooksidansu. Istraživanja upućuju na zaštitnu ulogu glutationa (kao endogenog antioksidansa i molekule koja ubrzava izlučivanje As putem žuči) te bi prehrana visokovrijednim bjelančevinama bogatim aminokiselinama sa sumporom (koje potiču sintezu glutationa u organizmu) mogla biti od prilične važnosti. Poželjna je i odgovarajuća opskrbljenost selenijem, kao i drugim tvarima koje sudjeluju u detoksikaciji i bržem izlučivanju As iz tijela, poput folata (vitamin B_9), kolina (lecitina), metionina, vitamina B_{12} i dr.

SELENIJ

Taj, za ljude esencijalni element, nalazi se u više organskih i anorganskih spojeva u prirodi. Najrelevantniji su selenati (SeO_4^{2-}), seleniti (SeO_3^{2-}), kao i organski oblici poput selenometionina, selenocisteina i sl.

IZVORI U HRANI

Specifične namirnice biljnoga podrijetla (tzv. selenoakumulatorne biljke, poput brazilskog oraha, Slika Oe02) mogu nakupiti visoke koncentracije Se u svome tkivu, naročito ako je riječ o tlima koja imaju visoki sadržaj Se.



Slika Oe02 *– Brazilski orah nakuplja visoke razine selenija*

Seleniferna tla postoje u više zemalja svijeta (SAD, Kina itd.) u kojima se najviše Se unosi putem žitarica, a najviše razine su u namirnicama bogatim bjelančevinama, poput mesa i ribe. Zbog antioksidantnoga djelovanja i dokazane veze višeg unosa s manjim rizikom raka, raširena je i uporaba prehrambenih dodataka, najčešće na bazi tzv. selenijevoga kvasca bogatoga selenometioninom ili suplemenata s natrij selenitom.

ZDRAVSTVENI RIZICI

Neovisno je li riječ o akutnom ili kroničnom unosu putem hrane, najčešće štetne posljedice su tek deformacije noktiju i opadanje kose. Stanovništvo seleniferníh područja SAD-a unosi i dvostruko više Se putem hrane od tolerirane gornje granice unosa. Unatoč tome, nikakve posljedice za zdravlje nisu utvrđene.

STRATEGIJE SMANJENJA RIZIKA

Neki su dijelovi Hrvatske (Istočna Slavonija) zapravo suočeni s problemom nedostatka, a ne suviška Se u lokalno uzgojenoj hrani. Ipak, ne preporučuje se uzimati višestruko veće doze prehrambenih dodataka toga elementa od tolerirane gornje granice dnevnog unosa (400 µg).

FLUOR

Fluoridi (F^-, soli fluorovodične kiseline, HF) su, po definiciji, korisni ljudskom organizmu zbog zaštite od karijesa, iako nisu esencijalni, tj. nužno potrebni za održavanje fizioloških funkcija organizma.

IZVORI U HRANI

Fluorida ima u svim namirnicama u malim količinama, ali je voda za piće najvažniji izvor velikoj većini populacije. Problemi zbog suviška ne nastaju zbog prakse fluoridacije vode za piće (koja se u Hrvatskoj ne provodi), nego zbog prirodno visokih koncentracija u vodi. Visoke su razine česte i u tzv. brick čaju (Slika Oe03), koji se sastoji od staroga lišća i stabljika zelenoga čaja koje nakupljaju F.



***Slika Oe03** – Brick čaj često sadrži velike količine fluora*

ZDRAVSTVENI RIZICI

Ugradnjom u strukturu zuba i kosti, fluor u višim koncentracijama može izazvati dentalnu te koštanu fluorozu i lomljivost kostiju kod starijih osoba. Dentalna fluoroza nastaje tijekom razvoja zubne cakline (djeca do osam godina starosti) i najčešće uključuje samo blage, jedva vidljive promjene zubne cakline. Simptomi koštane fluoroze su bol i ukočenost zglobova te deformacije kosti. Zabilježene su i brojne druge posljedice pretjeranog unosa fluorida, od gastrointestinalnih problema i mišićne degeneracije do neuroloških simptoma, imunotoksičnosti itd. Fluoroza se obično javlja u zemljama u razvoju s visokim razinama F u podzemnim vodama i dugotrajnim unosom nekoliko puta višim od optimalnog.

STRATEGIJE SMANJENJA RIZIKA

Važećim hrvatskim pravilnicima određene su najviše dopuštene razine u svim vrstama voda za piće te pravilnicima za obogaćene i specijalne vrste hrane. Višak fluorida uspješno se uklanja iz vode primjenom različitih postupaka. Najvažniji su apsorpcija, ionska izmjena, membranski procesi (nanofiltracija i reverzna osmoza) te koagulacija i precipitacija (tzv. Nalgonda tehnika). Odgovarajući unos kalcija i vitamina C smanjuje opseg štetnih promjena prouzročenih fluoridom.

JOD

Jedini iskoristivi oblik toga elementa za ljude su jodidi (I^-, soli jodovodične kiseline, HI), koji su esencijalni zbog uloge u funkciji štitnjače, gdje sudjeluju u sintezi tiroidnih hormona (tiroksina i trijodtironina).

IZVORI U HRANI

Najviše koncentracije mogu se pronaći u morskoj ribi i školjkašima, jestivim morskim algama i travama (također kao suplementi), dok su u uobičajenoj prehrani najvažniji izvori u hrani mlijeko i proizvodi (zbog dodatka krmivima), jaja, meso, žitarice i proizvodi te jodirana sol. Prehrambeni dodaci s mineralnim tvarima značajno doprinose unosu joda kod osoba koji ih uzimaju.

ZDRAVSTVENI RIZICI

Dugotrajan visok unos joda, pri čemu je riječ o dozama bar 10 puta višim od uobičajenih, najčešće rezultira smanjenim lučenjem hormona štitnjače, tj. hipotireozom, kao i povećanjem štitne žlijezde (gušavost). Naime, štitnjača na previsoke doze reagira smanjenim nakupljanjem joda i proizvodnjom hormona, što dovodi do stimulacije bujanja tkiva štitnjače hormonima hipotalamusa i hipofize. Povećava se i incidencija autoimunoga tiroiditisa, tj. napada imunoga sustava na tkivo štitne žlijezde, koji, u konačnici, može rezultirati hipotireozom. Istovremeno se povećava i rizik tzv. papilarnih karcinoma štitnjače. Vjerojatnost prekomjernog unosa konzumacijom namirnica bogatih jodom (npr. sušene morske trave i alge) veća je u krajevima s endemskim deficitom joda, s obzirom na vrlo učinkovitu apsorpciju i iskorištenje I kod takvih populacija. Iako je prirodni nedostatak joda u tlima čest u Europi, u Hrvatskoj je zabilježen endemski nedostatak i gušavost samo u jednome selu pored Zagreba, koji je

uklonjen zakonskom obvezom jodiranja kuhinjske soli. Unos lijekova na bazi joda i medicinski tretmani kemijskim vrstama toga elementa (povidon jod i slični antiseptici, lijekovi protiv astme, srčanih aritmija, bronhitisa, cistične fibroze, kronične opstruktivne bolesti pluća i dr.) također povećavaju rizik njegovoga suviška u organizmu.

STRATEGIJE SMANJENJA RIZIKA

Termička priprema namirnica smanjuje razine joda u namirnicama za 20-50% (najviše kuhanjem u vodi). Unos većih količina kupusnjača (kupus, kelj, brokule, prokulice i dr.), soje, kukuruza, kikirikija, oraha, lima graha, kasave, sijerka itd., zbog sadržaja izoflavona te glukozinolata i cijanogenih glikozida (koji se razgrađuju na tiocijanate, izotiocijanate, nitrile i oksazolidine (goitrine) smanjuje nakupljanje joda u štitnjači i njegovu ugradnju u tiroidne hormone. Ca, Mg, Fe, nitrati i fluoridi iz hrane i vode također mogu smanjiti apsorpciju joda iz hrane.

Pravilnik o prehrambenim dodacima definira dopuštene biljne vrste i količine joda u pripravcima.

LITERATURA

Agency for Toxic Substances and Disease Registry: Toxicological profile for arsenic. US DHHS, 2008. http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp2.html [19.04.2010.]

Choong TSY, Chuah TG, Robiah Y, Gregory Koay FL, Azni I: Arsenic toxicity, health hazards and removal techniques from water: an overview. Desalination 217:139-166, 2007.

Ćavar S, Bošnjak Z, Klapec T, Barišić K, Čepelak I, Jurasović J, Milić M: Blood selenium, glutathione peroxidase activity and antioxidant supplementation of subjects exposed to arsenic via drinking water. Environmental Toxicology and Pharmacology 29:138-143, 2010.

Ćavar S, Klapec T, Jurišić Grubešić R, Valek M: High exposure to arsenic from drinking water at several localities in eastern Croatia. Science of the Total Environment 339:277-282, 2005.

Deshpande SS: Handbook of Food Toxicology. Marcel Dekker, 2002.

European Commission, Scientific Committee on Food: Opinion of the Scientific Committee on Food on the tolerable upper intake level for iodine. EC SCF, 2002.

European Food Safety Authority, EFSA Panel on Contaminants in the Food Chain (CONTAM): Scientific opinion on arsenic in food. EFSA Journal 7:1351, 2009.

Jukić T, Dabelić N, Rogan SA, Nõthig-Hus D, Lukinac Lj, Ljubičić M, Kusić Z: The story of the Croatian village of Rude after fifty years of compulsory salt iodination in Croatia. Collegium Antropologicum 32:1251-1254, 2008.

Klapec T, Mandić ML, Grgić J, Primorac Lj, Ikić M, Lovrić T, Grgić Z, Herceg Z: Daily dietary intake of selenium in eastern Croatia. Science of the Total Environment 217:127-136, 1998.

Linus Pauling Institute, Micronutrient Information Center: Iodine. LPI, 2010. http://lpi.oregonstate.edu/infocenter/minerals/iodine [20.04.2010.]

López FF, Cabrera C, Lorenzo ML, López MC: Aluminum levels in convenience and fast foods: in vitro study of the absorbable fraction. Science of the Total Environment 300:69-79, 2002.

Mandal BK, Suzuki KT: Arsenic round the world: a review. Talanta 58:201-235, 2002.

Meenakshi, Maheshwari RC: Fluoride in drinking water and its removal. Journal of Hazardous Materials 137:456-463, 2006.

Ministarstvo poljoprivrede, ribarstva i ruralnog razvoja: Pravilnik o prirodnim mineralnim i prirodnim izvorskim vodama. Narodne novine 57/09, 2009.

Ministarstvo poljoprivrede, ribarstva i ruralnog razvoja: Pravilnik o stolnim vodama. Narodne novine 92/09, 2009.

Ministarstvo zdravstva i socijalne skrbi: Pravilnik o najvećim dopuštenim količinama određenih kontaminanata u hrani. Narodne novine 154/08, 2008.

Ministarstvo zdravstva i socijalne skrbi: Pravilnik o dodacima prehrani. Narodne novine 148/08, 2008.

Ministarstvo zdravstva i socijalne skrbi: Pravilnik o hrani za posebne prehrambene potrebe. Narodne novine 41/10, 2010.

Ministarstvo zdravstva i socijalne skrbi: Pravilnik o zdravstvenoj ispravnosti vode za piće. Narodne novine 47/08, 2008.

US National Academy of Sciences, Institute of Medicine, Food and Nutrition Board: Dietary Reference Intakes for vitamin A, vitamin K, arsenic, boron, chromium, copper, iodine, iron, manganese, molybdenum, nickel, silicon, vanadium, and zinc. National Academy Press, Washington, DC, 2001.

US National Academy of Sciences, Institute of Medicine, Food and Nutrition Board: Dietary Reference Intakes for vitamin E, vitamin C, selenium, and carotenoids. National Academy Press, Washington, DC, 2000.

Vitti P, Delange F, Pinchera A, Zimmermann M, Dunn JT: Europe is iodine deficient. Lancet 361:1226, 2003.

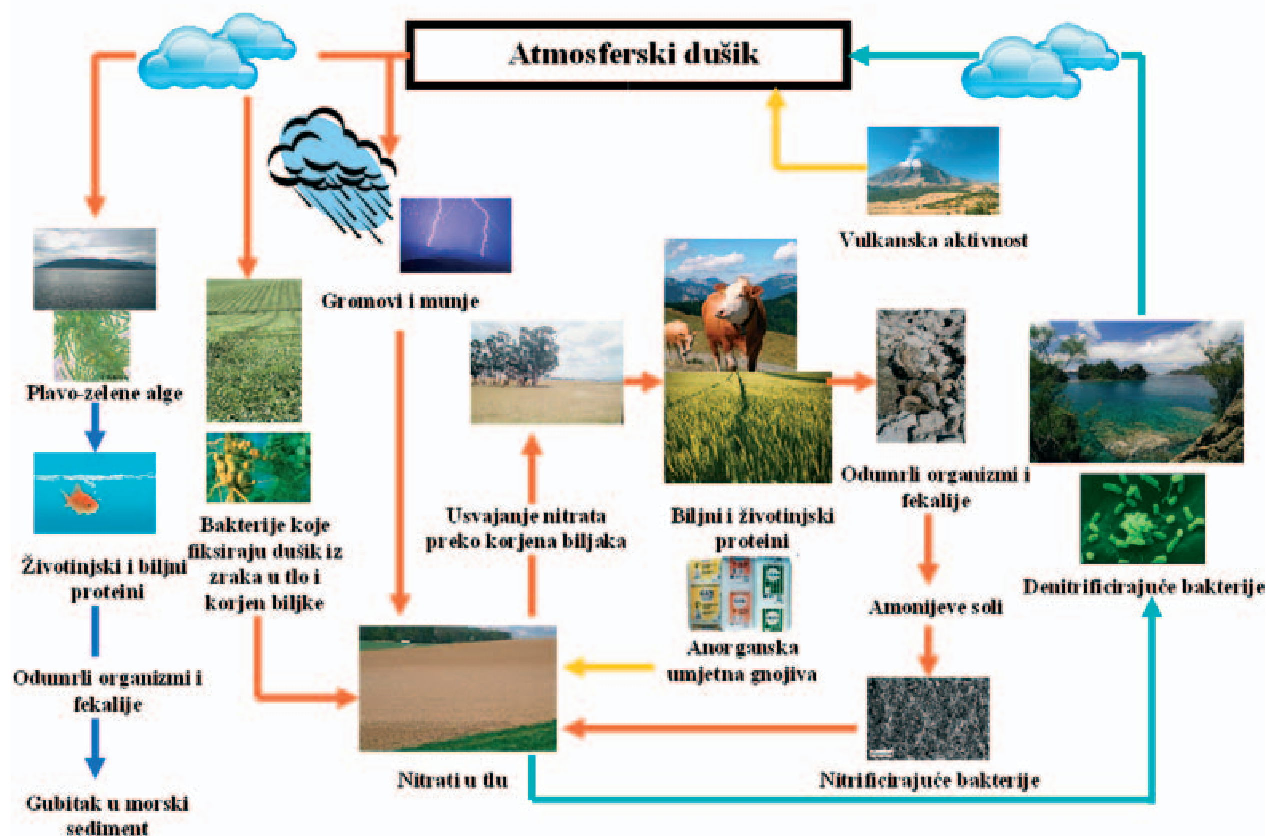
Nitriti i nitrati

prof. dr. sc. Đurđa Vasić – Rački

Nitriti i nitrati su kemikalije koje je proizveo čovjek te se namjerno dodaju hrani (aditivi) ili su rezultat kruženja dušika u prirodi. Nitrati i nitriti su ioni koji sadrže dušikove i kisikove atome, pri čemu nitrat sadrži tri, a nitrit dva kisikova atoma. Nitrati su soli nitratne (dušične) kiseline, a nitriti nitritne kiseline. U prirodi se nitrati pretvaraju u nitrite i obrnuto. Obje su te tvari ioni negativnoga naboja koji se nastoje vezati s pozitivnim ionom. Jednostavne su formule.

Nitrati se primarno koriste kao gnojivo, ali i pri procesima proizvodnje stakla ili eksploziva. Nitriti se proizvode uglavnom kao komponenta aditiva hrani, a oba se spoja posebno koriste u mesnoj industriji, zbog očuvanja boje mesa i produžetka trajnosti suhomesnatih proizvoda, jer imaju antimikrobno djelovanje. Alkalijski nitrati su bijele kristalične tvari, koje se dodaju kao konzervansi, najčešće u obliku natrijevoga-nitrata ($NaNO_3$, E 251) i kalijevoga-nitrata (KNO_3, E 252). (Za detalje, vidi poglavlje o aditivima!)

Nitrati se u prirodi nalaze u tlu, vodi i hrani. U prirodnome ciklusu kruženja dušika (Slika 1.), bakterije pretvaraju dušik u nitrate, koje biljke koriste za ishranu. Životinje koje jedu biljke koriste nitrate da bi proizvele proteine. Nitrati se vraćaju u okoliš kroz animalni otpad te mikrobiološku razgradnju biljaka i životinja. Mikroorganizmi, međutim, mogu pretvarati nitrate ili amonijev ion, koji je spoj dušikovog atoma i četiri vodikova atoma, u nitrite. Ta se reakcija događa, dakle, u okolišu te u probavnome traktu čovjeka i životinja. Nakon što bakterije prevedu nitrate u nitrite, dušikov se ciklus zatvara pretvorbom nitrita ponovo u dušik. Taj prirodni ciklus ne dopušta akumulaciju nitrata ili nitrita u okolišu. Međutim, posebice ljudskom aktivnošću u poljoprivredi, povećala se koncentracija nitrata u okolišu. Uzrok tome je uporaba dušičnih gnojiva te velike farme peradi koje proizvode svake godine



Slika 1. *– Prirodni ciklus kruženja dušika*

milijune tona otpada koji sadrži nitrate. Nitrati i nitriti jako su topljivi u vodi i pokretljivi u okolišu. Kišom ulaze u površinske vode, a procjeđivanjem u podzemne vode.

IZVORI U HRANI

Glavni izvor nitrata u hrani su voće i povrće. Za Veliku Britaniju i Francusku je utvrđeno da iz voća i povrća potječe 50 do 75% nitrata unesenih putem dnevnog unosa hrane. Srednja koncentracija nitrata kreće se od 1 mg/kg u grašku do 4.800 mg/kg u rukoli. Lisnato zeleno i korjenasto povrće, kao što su špinat i mrkva, sadrže više od 85% nitrata koji se unose prehranom. Zbog njihovoga nepravilnoga skladištenja, to povrće može biti izvor povećanih količina nitrita. Na akumulaciju nitrata u povrću utječe čitav niz čimbenika, kao što su tip i količina dušičnih

umjetnih gnojiva, geografski položaj i vrijeme dozrijevanja te uvjeti, kao što su temperatura i svjetlost. Količina je nitrata različita u pojedinim dijelovima biljke, a ima ih najviše u peteljci i stabljici biljke, nešto manje u lišću i korijenju, a najmanje u cvijetu i plodu. Mikrobiološka pretvorba nitrata u nitrite može se odvijati prilikom skladištenja svježega povrća, posebno na sobnoj temperaturi, kad koncentracija nitrita može doseći veoma visoku razinu od 3600 mg /kg suhe tvari. Nitrati se nalaze u pitkim vodama, gdje dospijevaju, također, procjeđivanjem tala koja su obrađivana umjetnim gnojivima, dakle najviše u bunarskoj vodi (seoska gospodarstva) i najčešće se ona povezuje sa sindromom plavoga djeteta.

Nitriti se koriste kao agensi koji imaju anti-botulinsko djelovanje. Oni sprječavaju rast spora bakterije *Clostridium botulinum*, čiji toksin prouzročuje botulizam, koji dovodi do paralize i smrti. Poznato je da je toksin te bakterije najtoksičnija tvar (0,001mcg/kg je smrtonosna za čovjeka od 70 kg), koja je 15000 puta toksičnija od sintetskoga živčanoga otrova VX (*O*-etil *S*-[2-(diizopropilamino)ethil] metilfosfonotionat) i 100000 puta od Sarina, koji su oba poznati organofosfatni živčani otrovi, koje je pripravio čovjek. Zbog toga se nitriti dodaju kao antimikrobne tvari, ali u isto vrijeme proizvode poseban okus, strukturu tkiva i ružičastu boju mesa**.**

Kao i nitrati, nitriti sami po sebi nisu posebno toksični za ljudski organizam, međutim produkti koji iz njih mogu nastati, kao npr. nitrozoamini, pokazali su da u životinja imaju kancerogeno djelovanje. Smrtna doza kalijevoga nitrata za odrasloga čovjeka je 30-35 g/dozi, a natrijevoga nitrita 22-23 mg/kg tjelesne težine, što znači da bi čovjek morao odjednom pojesti 9,28 kg sušenoga mesa koje sadrži 200 ppm natrijevoga nitrita. Pa čak kad bi to i napravio, fatalna bi bila sol u tome mesu, a ne nitriti. Niže doze natrijevoga ili kalijevoga nitrata ili natrijevoga nitrita (ili manje-više bilo kojega drugoga nitrata ili nitrita koji se može naći u vodi ili hrani) mogu izazvati methemoglobinemiju (hemoglobin gubi mogućnost prijenosa kisika), posebice kod djece. Nitrozoamini i nitrozoamidi su kemijske tvari koji u ljudskim probavnim organima nastaju procesom koji se naziva N-nitrozacija.

Nitriti se u probavne organe unose konzumacijom hrane koja ih sadrži ili nastaju iz nitrata koji su produkti vlastitoga metabolizma. Askorbati (soli askorbinske kiseline-Vitamina C), izoaskorbati i tokoferol (Vitamin E) zaustavljaju nastajanje nitrozamina u tijelu zbog izloženosti nitratima i nitritima putem prehrane pa je, stoga, izloženost nitrozaminima putem prehrane veoma mala. Međutim, nitrozamini nastaju iz duhana prilikom pušenja, koje tijelo izlaže direktno tim kancerogenim tvarima. Pivo, viski i druga alkoholna pića koja nastaju fermen-

Tablica 1. *Najviše dopuštene vrijednosti nitrata i nitrita u hrani u RH i EU*

Vrsta hrane	**Najviše dopuštene vrijednosti**	
	Nitrati	**Nitriti**
Voda za piće	10 ppm	1 ppm
Dimljeno meso i riba	-	200 ppm
Svježi špinat, ovisno o godišnjem dobu	2500-3000 mg /kg	
Smrznuti špinat	2000 mg/kg	
Svježa zelena salata, ovisno o godišnjem dobu	3500-4500 mg/kg	
Dječja hrana	200	

tacijom slada sadrže male količine nitrozamina, koje su strogo pod kontrolom. Nitriti se nalaze u životinjskome mesu kao produkti metabolizma, a mogu se dodavati u meso kao jedan od aditiva.

Salamurenje mesa od iznimnoga je značenja za mesno-prerađivačku industriju. Ključni sastojak salamure za meso jesu soli za salamurenje, nitriti i nitrati, koji se s kuhinjskom soli, začinima i drugim dodacima redovito koriste u industrijskoj preradi mesa. Prema važećim propisima (Pravilnik o prehrambenim aditivima NN 62/2010), nitriti se mogu dodavati u obliku kalijevoga-nitrita (KNO_2, E 249 i natrijevoga-nitrita ($NaNO_2$, E 250) ili nitrata kao kalijev-nitrat (KNO_3, E 252), odnosno natrijev-nitrat ($NaNO_3$, E 251) u količinama od 100 mg/kg do 500 mg/kg, ovisno o vrsti proizvoda, a najveće dopuštene količine u proizvodima mogu iznositi od 10 mg/kg do 250 mg/kg. Hrana koja sadrži nitrite su šunke, fermentirani umaci, hrenovke, salame, slanina i drugo sušeno meso, riba i perad.

ZDRAVSTVENI RIZICI

Dnevni unos nitrata kod normalne prehrane je 75 mg (EFSA, 2008: 157 mg), a dopušteni dnevni unos za odraslu osobu je 300 mg/dan, odnosno 3,7 mg/kg tjelesne težine i danu. Nakon probave, 5% se pretvori u nitrite. Ako se pH u želucu poveća znatno iznad 5, može se povećati pretvorba, što je slučaj kod djece koja imaju nešto viši pH, pa zato kod njih može doći do vezanja nitrita s proteinima i nastajanja N-nitrozo spojeva. Ti kancerogeni spojevi mogu nastati i pri kuhanju mesa koje sadrži nitrite, npr. hrenovke, te se djeci ne preporuča više od 12 hrenovki na mjesec. Dopušten dnevni unos za nitrite iznosi 0-0,07 mg/kg tjelesne težine i danu.

Methemoglobinemija kod djece, koja se još naziva i „sindrom plave bebe", posljedica je povećane količine nitrita u vodi za piće. Oralna referentna doza za nitrate je 1,6 mg/kg/dan, a za nitrite 0,1 mg/kg/dan, pri kojoj može doći do methemoglobinemije, koja za dojenče može biti fatalna.

STRATEGIJE SMANJENJA RIZIKA

Nitrati su topljivi u vodi pa pranjem povrća (salate) količina se nitrata može smanjiti za 10 do 15%. Nadalje, blanširanjem povrća, količina se nitrata može smanjiti do 35%, npr. u zelenoj cvjetači, do 72% u kelju i bijeloj cvjetači. Kuhanjem se količina nitrata može smanjiti u brokuli za 47%, a u kelju i 73%. U povrću koje je smrznuto nakon blanširanja i čuvano 4 mjeseca, uočeno je, također, značajno smanjenje količine nitrata. Prema tome, prije upotrebe povrće treba prati, blanširati i kuhati, a posebice se preporuča upotrebljavati duboko zamrznuto povrće. Suhu slaninu, npr., treba kuhati u mikrovalnoj pećnici, a ne pržiti. Zelenu salatu i špinat treba pripremati i jesti svježe, a ne odstajalo. Djeca ne trebaju jesti više od 12 hrenovki na mjesec.

Nitrati i nitriti analiziraju se kolorimetrijski i pomoću tekućinske kromatografije visokog učinka, a pripravljanje uzorka za analizu u RH je propisano Pravilnikom o planu uzorkovanja i metodama analiza za službenu kontrolu količina nitrata u hrani (NN, 42/08). Najviše dopuštene vrijednosti nitrata i nitrita u hrani, prema Direktivama EC No 1881/2006. i u R Hrvatskoj prema Pravilniku o najvećim dopuštenim količinama određenih kontaminanata u hrani (NN 154/08), prikazane su u Tablici 1.

LITERATURA

Leszczynska T, Filipiak-Florkiewicz A, Cieslik E, Sikora E, Pisulewski P M: Effect of some processing methods on nitrate and nitrite changes in cruciferous vegetables. J Food Comp Anal. **22:** 315-321, 2009.

Ministarstvo zdravstva i socijalne skrbi RH: Pravilnik o prehrambenim aditivima. Narodne novine 62/10, 2010.

Ministarstvo zdravstva i socijalne skrbi RH: Pravilnik o planu uzorkovanja i metodama analiza za službenu kontrolu količina nitrata u hrani. Narodne novine 42/08, 2008.

Ministarstvo zdravstva i socijalne skrbi RH: Pravilnik o toksinima, metalima, metaloidima te drugim štetnim tvarima koje se mogu nalaziti u hrani. Narodne novine 16/05, 2005.

Špicnagel AM, Ćurko J: Utjecaj rastućih količina mineralnog dušika na prinos salate (*Lactusa sativa var.capitata*) na distrično smeđem tlu Ličkog polja. Agroekologija i ekološka poljoprivreda,.Zbornik sažetaka ***44***. hrvatskog i 4. medunarodnog **simpozija agronoma*,*** *Maric, S., Loncaric Z. (ur.),* str.89-93, Osijek: Poljoprivredni fakultet, Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera, Opatija, 2009.



Pesticidi

mr. sc. Dubravka Kipčić

U uvjetima moderne poljoprivredne proizvodnje iz različitih razloga 35 % svjetske proizvodnje hrane ne dođe do potrošača, dodatnih 20% propadne u procesu skladištenja, a sve se to događa unatoč potrošnji od 2,5 milijuna tona pesticida godišnje. Bez primjene kemijskih sredstava za uništavanje štetočina, gubici bi bili daleko veći, zbog čega se pesticidi čine neizbježnim pratiocem modernoga čovjeka. Međutim, istovremeno, njihovom primjenom čovjek je primoran suočiti se s ozbiljnim problemima, kao što su trovanje ljudi pesticidima, učestalo stradavanje riba i ptica, narušavanje prirodne ravnoteže, otpornost na pesticide, onečišćenje vode i hrane njihovim ostacima i sl. Da bi slika bila potpunija, treba dodati i nužnu uspostavu skupoga i zahtjevnoga sustava kontrole, i proizvodnje i upotrebe pesticida te prisutnosti njihovih ostataka u hrani, vodi i okolišu općenito.



Slika 1. *– Tretiranje polja pesticidom*

Pojam pesticid (pestis = kuga, pošast; concido = uništenje) označava kemijsku ili biološku tvar proizvedenu u svrhu kontrole štetočina, korova i bolesti, prvenstveno u proizvodnji

hrane. Pri tome uvijek treba imati na umu da se u samoj definiciji pojma štetočine i štetnosti uopće prvenstveno misli na ekonomsku štetu za čovjeka, odnosno na smanjenje prinosa ili količine i kvalitete dobivene hrane.

U biljnoj zaštiti koristi se termin „sredstva za zaštitu bilja" i upravo ona čine najbrojniju skupinu pesticida. Pored njih, u pesticide ubrajamo i biocide, odnosno sredstva za primjenu u veterini, sanitarnoj higijeni, kućanstvu i industriji.

Sredstva za zaštitu bilja, prema definiciji iz Zakona o sredstvima za zaštitu bilja, konačni su oblici aktivnih tvari i pripravci namijenjeni za:

- zaštitu bilja i biljnih proizvoda od štetnih organizama ili za sprječavanje djelovanja tih organizama
- utjecaj na životne procese bilja, na način drukčiji od hranjiva
- čuvanje biljnih proizvoda, ako nisu predmet drugih propisa
- uništavanje neželjenoga bilja, biljnih dijelova, zadržavanje ili sprječavanje neželjenoga rasta bilja

Aktivne tvari jesu tvari ili mikroorganizmi, uključujući viruse, koje imaju opći ili poseban učinak na štetne organizme ili na bilje, biljne dijelove ili biljne proizvode. Popis aktivnih tvari koje su dopuštene za uporabu u sredstvima za zaštitu bilja u Republici Hrvatskoj usklađuje se kontinuirano s listom aktivnih tvari dopuštenih u Europskoj uniji.

O masovnome i globalnome korištenju pesticida može se govoriti unazad 60-tak godina, točnije od kako je 1943. počela komercijalna proizvodnja DDT-a (diklordifeniltrikloretan), najpoznatijega pesticida uopće.

Međutim, zaštita usjeva od štetočina datira još od antičkih vremena, kada su se u tu svrhu koristili duhan, sumpor, dim. Tijekom 19.st., s boljim poznavanjem biljnih bolesti, počinje i razvoj sredstava za zaštitu bilja. Polovinom stoljeća bili su poznati i primjenjivali su se prirodni insekticidi, poput nikotina, piretrina i rotenoida. Također se primjenjivao i petrolej, kao i arsenovi preparati, nitrokarbazoli, tiocijanati te cijanovodična kiselina.

Antinonin, prvi nemetalni organski insekticid, upotrijebljen je u Njemačkoj 1892. protiv omoričinoga prelca, ali se, zbog visoke toksičnosti, brzo odustalo od njegove upotrebe.

DDT je sintetiziran još 1874., ali kad je Švicarac Müller 1939. otkrio njegova insekticidna svojstva i otkada je u jeku 2. svjetskoga rata počela njegova proizvodnja, DDT je našao univerzalnu primjenu, kako u zaštiti bilja, tako i u općoj higijeni. Za otkriće i primjenu DDT-a, Muller je 1948. nagrađen Nobelovom nagradom. Značaj DDT-a u suzbijanju epidemijskih bolesti, poput tifusa i malarije, nemjerljiv je. Istovremeno su, uz DDT, otkriveni i mnogi drugi njemu slični spojevi, poznati kao klorirani insekticidi. Uslijedio je razvoj organofosfornih spojeva, za čije je otkrivanje prvenstveno zaslužan Gerhard Schrader, koji je 1944. otkrio paration, u čijoj su sjeni, po opsegu djelovanja i ekonomičnosti proizvodnje, ostali drugi organofosforni spojevi.

Klorirani insekticidi, uz organofosforne spojeve i karbamate, predstavljali su okosnicu čovjekove borbe protiv štetočina, prvenstveno insekata, kroz 20.st.

70-tih godina 20. st. u svim je razvijenim zemljama svijeta došlo do zabrane upotrebe DDT-a i mnogih drugih kloriranih insekticida i to ne zbog njihove akutne toksičnosti nego zbog njihove izuzetne kemijske stabilnosti, spore biorazgradljivosti, ukoncentriravanja u prehrambenome lancu, nakupljanja u okolišu, u humanome masnome tkivu, serumu i majčinome mlijeku.

U nerazvijenim zemljama, prema brojnim informacijama, mnogi se klorirani spojevi, međutim, i dalje koriste, prvenstveno zahvaljujući jeftinoj proizvodnji.

Nakon zabrane, relativno mali broj spojeva iz grupe kloriranih insekticida nadomjestili su brojni novi spojevi, od kojih se tražilo da budu jednako učinkoviti, ekološki prihvatljivi (biorazgradljivi) i što manje toksični za neciljane organizme.

Danas se procjenjuje da ima oko 1000 aktivnih tvari koje se koriste ili su se koristile u zaštiti bilja, od čega ih je unutar zemalja EU više od 850. Kako, prema sistematizaciji Svjetske zdravstvene organizacije, postoje 363 različite vrste hrane, lako je doći do brojke od oko 300 000 mogućih kombinacija hrana/pesticid.

Kao rezultat primjene pesticida, mali dio korištenoga sredstva zaostaje na tretiranoj kulturi i taj se dio naziva „ostatkom sredstva za zaštitu bilja".

Ostaci mogu biti prisutni u:

- svježem ili prerađenome voću i povrću
- procesuiranoj hrani i pićima (kruh, voćni sokovi)
- svježim ili procesuiranim proizvodima animalnoga podrijetla

Ostaci mogu, također, proizići iz okolišnih ili drugih indirektnih izvora, kao što je to slučaj s DDT-jem, čiji se ostaci, unatoč prestanku korištenja, a zahvaljujući izuzetnoj stabilnosti i perzistentnosti, i dalje pronalaze.

Pod ostacima pesticida podrazumijevaju se izuzetno male količine aktivnih tvari, koje se najčešće izražavaju u miligramima po kilogramu hrane u kojoj su nađene, znači u milijuntim dijelovima. Ilustracije radi, 0,01 mg nekoga pesticida u kg neke hrane identično je odnosu 1 sekunde u 3,2 godine.

Tijekom života čovjek je, međutim, izložen pesticidima na više načina, kroz hranu, vodu i putem okoliša. Pojedina hrana može sadržavati smjesu različitih pesticida, a jednako se tako i raznolikom hranom istovremeno u organizam mogu unijeti pesticidi iz raznih izvora.

Prema ciljnim organizmima, kojima su namijenjeni, pesticide možemo podijeliti u sljedeće grupe :

- insekticidi - za kontrolu opustošenosti insektima
- fungicidi - za kontrolu gljivičnih oboljenja
- herbicidi - za kontrolu korova
- limacidi - za suzbijanje puževa
- karicidi - za kontrolu grinja
- nematicidi - za kontrolu glista
- moluskicidi - za kontrolu mekušaca
- avicidi - za odbijanje napada ptica
- rodenticidi - za kontrolu glodavaca
- regulatori rasta i fiziotropi
- repulzivna sredstva za odbijanje zečeva i druge divljači

Osim po namjeni, pesticidi se mogu dijeliti i prema kemijskome sastavu pa tako postoje:

- klorirani ugljikovodici
- organofosforni spojevi
- karbamati
- sintetski piretroidi
- neonikotinoidi
- bakrena sredstva
- sumporna sredstva
- derivati fenoksi karbonskih kiselina
- derivati feniluree
- triazini
- dinitroanilini
- kloracetamidi
- dipiridili
- imidazolinoni i dr.

Tu je i niz pojedinačnih spojeva koji nisu nužno dio neke veće kemijski definirane grupe.

Po načinu djelovanja, pesticidi mogu biti sistemici i nesistemici. Sistemični pesticidi mogu „putovati" na mjesta različita od mjesta aplikacije pa se tako preko korijena širiti cijelom biljkom i uništavati insekte koji sišu biljne sokove ili putovati krvlju kralježnjaka s istom namjenom. Nesistemici djeluju samo na mjestu primjene, kontaktno.

S obzirom na komponente pesticidnoga pripravka, razlikuju se: prašiva, granule, koncentrati, otopine, paste itd.

Posljednjih godina može se govoriti o brzome razvoju nove grupe pesticida, tzv. biopesticida.

Biopesticidi su pesticidi dobiveni iz prirodnih materijala, kao što su biljke, životinje i neki minerali. Zajednički su naziv za kukce, grinje, bakterije, gljivice, viruse i druge prirodne neprijatelje biljnih štetočina. Razlikuju se :

- mikrobiološki biopesticidi: bakterije (*Bacillus thuringiensis*), gljivice, virusi
- inkorporirani protektivni agensi (PIPs = Plant Incorporated Protectants): spojevi koje producira sama genetski modificirana biljka
- biokemijski pesticidi: prirodni netoksični spojevi pesticidnoga djelovanja (feromoni)

Prednosti su biopesticida niska toksičnost, djelotvornost u malim količinama i brza razgradljivost, ali su, kao i svi živi sustavi, ograničeni trajanjem, imaju uzak spektar djelovanja i skupi su.

Prema Svjetskoj zdravstvenoj organizaciji, pesticidi su, na osnovi prvenstveno akutne oralne otrovnosti za štakora, razvrstani u 4 grupe:

I.a grupa – ekstremno opasni:

LD_{50} oralno za krute tvari 5 ili < 5 mg/kg tjelesne mase
LD_{50} oralno za tekuće tvari 20 ili < 20 mg/kg tjelesne mase
-aldikarb, kaptafol, klormefos, HCB (heksaklorciklobenzen),
mevinfos, paration, forat, paration-metil, fosfamidon

I.b grupa – visoko opasni:

LD_{50} oralno za krute tvari 5 – 50 mg/kg tjelesne mase
LD_{50} oralno za tekuće tvari 20 – 200 mg/kg tjelesne mase
-kumafos, klorfenvinfos, karbofuran, metidation, diklorvos azinfos-metil, zeta-cipermetrin, metamidofos

II. grupa – umjereno opasni:

LD_{50} oralno za krute tvari 50 -. 500 mg/kg tjelesne mase
LD_{50} oralno za tekuće tvari 200 – 2000 mg/kg tjelesne mase
-bifentrin, karbaril, klordan, klorpirifos, ciflutrin, DDT cihalotrin, cipermetrin, cifenotrin, deltametrin, imazalil, fosalon, pirazofos, lindan

III. grupa – slabo opasni :

LD_{50} oralno za krute tvari > 500 mg/kg tjelesne mase
LD_{50} oralno za tekuće tvari > 2000 mg/kg tjelesne mase
-acefat, malation, ciram, tiram, aletrin, miklobutanil

Bez rizika za akutnu toksičnost sljedeći su pesticidi: benomil, maneb, diklofluanid, bromopropilat, bifenil, atrazin, karbendazim itd.

Nakana moderne biljne zaštite zamjena je pesticida I. skupine spojevima slabije otrovnosti.

Na tragu toga treba spomenuti dvije važne inicijative u službi ljudskoga zdravlja i ekološki prihvatljivoga korištenja pesticida, a to su Roterdamska i Stockholmska konvencija.

Roterdamska konvencija o postupku prethodnoga pristanka svake zemlje („prior inform consent" = PIC) hoće li uvoziti opasne kemikalije, uključujući 29 pesticida (Tablica 1.), usvojena je na Diplomatskoj konferenciji u Roterdamu 10. rujna 1998., a osnovni su joj ciljevi sljedeći:

- promicanje zajedničke odgovornosti i suradnje u međunarodnoj trgovini opasnim kemikalijama i pesticidima, zbog zaštite ljudskoga zdravlja i okoliša
- doprinos ekološki zdravoj uporabi, poticanjem razmjene podataka o svojstvima ciljanih spojeva te utvrđivanjem nacionalnih postupaka o njihovom uvozu i izvozu i prenošenjem tih odluka ugovornim stranama

Zbog izuzetne važnosti međunarodne trgovine opasnim tvarima, vlade zemalja potpisnica sporazumjele su se i prihvatile Roterdamsku konvenciju na dobrovoljnoj bazi, kao Privremeni PIC postupak. U Hrvatskoj je 25. travnja 2007. stupio na snagu Zakon o potvrđivanju Roterdamske konvencije o postupku prethodnoga pristanka za određene opasne kemikalije i pesticide u međunarodnoj trgovini.

Stockholmska konvencija usvojena je 23. svibnja 2001., a stupila je na snagu ratifikacijom konvencije od strane 50 država. Usmjerena je na smanjenje i sprječavanje ispuštanja 12 postojanih organskih onečišćivača, POO („persistant organic pollutants" ili POPs), među kojima je najviše kloriranih pesticida, zabranjenih u zemljama razvijenoga svijeta još 70-tih godina prošloga stoljeća: aldrin, klordan, DDT, dieldrin, endrin, heptaklor, heksaklorbenzen, mirex i toksafen. Konvencijom

Tablica 1. *– Popis pesticida obuhvaćenih Roterdamskom konvencijom*

Spoj	Kategorija
2,4,5-T i njegove soli	Pesticid
Aldrin	Pesticid
Binapakril	Pesticid
Kaptafol	Pesticid
Klordan	Pesticid
Klordimeform	Pesticid
Klorobenzilat	Pesticid
DDT	Pesticid
Dieldrin	Pesticid
DNOC i njegove soli	Pesticid
Dinozeb i njegove soli	Pesticid
EDB	Pesticid
Etilendiklorid	Pesticid
Etilenoksid	Pesticid
Fluoroacetamid	Pesticid
HCH (miješani izomeri)	Pesticid
Heksaklorbenzen (HCB)	Pesticid
Heptaklor	Pesticid
Lindan	Pesticid
Živini spojevi	Pesticid
Monokrotofos	Pesticid
Paration	Pesticid
Pentaklorofenol i njegove soli i esteri	Pesticid
Toksafen	Pesticid
Praškasta formulacija koja sadrži kombinaciju: Benomil =ili> od 7% Karbofuran =ili> 10% Tiram =ili> 15%	Vrlo opasna formulacija pesticida
Monokrotofos (topive tekuće formulacije s više od 600g aktivne tvari/l)	Vrlo opasna formulacija pesticida
Metamidofos (topive tekuće formulacije s više od 600g aktivne tvari/l)	Vrlo opasna formulacija pesticida
Fosfamidon (topive tekuće formulacije s više od 1000 g aktivne tvari/l)	Vrlo opasna formulacija pesticida
Metil-paration (emulgativni koncentrati s 19,5%, 40%, 50%, 60% aktivne tvari i praškovi s 1,5%, 2%, i 3% aktivne tvari)	Vrlo opasna formulacija pesticida

*crveno su označeni spojevi I. grupe otrovnosti i POO (postojani organski onečišćivči)

se propisuju uvjeti koje svaka zemlja potpisnica treba ispuniti, kako bi se postiglo ukidanje proizvodnje, uporabe, uvoza i izvoza POO spojeva na globalnoj razini.

Zakon o potvrđivanju Stockholmske konvencije u Hrvatskoj je prihvaćen 2006. Gotovo svi pesticidi iz skupine POO uvršteni na popis Stockholmske konvencije, u Hrvatskoj su zabranjeni krajem šezdesetih i sedamdesetih godina prošloga stoljeća. Posljednji zabranjeni pesticid iz POO grupe bio je lindan, za koji je zabrana u Hrvatskoj nastupila 2001., iste godine kad i u Europskoj uniji.

Niti jedna aktivna tvar od njih 280 koje se danas koriste u sredstvima za zaštitu bilja u Republici Hrvatskoj nije uvrštena u popis onečišćivača ni Rotterdamske ni Stockholmske konvencije.

SISTEMATIZACIJA PESTICIDA

INSEKTICIDI

Insekticidi su, uz herbicide i fungicide, najbrojnija i najpoznatija grupa pesticida. Po kemijskoj strukturi, insekticidi pripadaju kemijski različitim grupama, koje karakteriziraju mnoga zajednička svojstva, posebno ako se govori o otrovnosti. Najveći broj insekticida nalazi se u grupi organofosfornih spojeva, koji se opet dalje mogu dijeliti u organofosfate, organotiofosfate, fosfonate, fenil organotiofosfate, piridin organotiofosfate, organoditiofosfate itd. Iza organofosfornih spojeva, najbrojnije su grupe karbamata i piretroidnih insekticida. Zbog velikoga značaja u prošlosti, u ovome će poglavlju biti riječi i o kloriranim insekticidima, premda je njihova upotreba danas gotovo potpuno napuštena. Pored tih nekoliko najbrojnijih grupa, u insekticide se ubrajaju i antibiotski insekticidi, botanički insekticidi, diamidni insekticidi, dinitrofenolni insekticidi, fumiganti, anorganski insekticidi, nikotinoidi, ftalimidni insekticidi, pirazolni i još mnogi drugi klasificirani i neklasificirani spojevi.

KLORIRANI INSEKTICIDI

SVOJSTVA

Bez obzira na činjenicu da postoji čitav niz spojeva pesticidnoga karaktera koji u svome sastavu sadrže klor, pod pojmom kloriranih insekticida podrazumijeva se relativno mala grupa spojeva, kojima je, osim sličnih kemijskih svojstava, zajednički i globalni utjecaj na čovjekovu borbu protiv insekata u 20. stoljeću. U grupu kloriranih insekticida ubrajaju se sljedeći spojevi:

- DDT (diklordifeniltrikloretan) i metaboliti
- Heksaklorcikloheksan – HCH (alfa, beta i delta izomer)
- Lindan (gama izomer HCH)
- Aldrin
- Dieldrin
- Endrin
- Heptaklor
- Heptaklor epoksid
- Dikofol
- Klordan
- Toksafen
- Metoksiklor
- endosulfan

Zbog stabilnosti strukture kloriranoga prstena, svi su izrazito perzistentni u okolišu, iz čega proizlazi mogućnost ugradnje u hranidbeni lanac i unosa u ljudski organizam. Po kemijskoj strukturi, to su derivati aromatskih, odnosno alicikličkih ugljikovodika .

Lipofilni sporo podliježu biorazgradnji, zbog čega kronična izloženost vodi do nakupljanja u masnome tkivu raznih organizama.

Uglavnom su u obliku bijeloga ili žućkastoga praha, najčešće bez mirisa (izuzetak HCH). U vodi su, praktično, netopivi, ali se dobro otapaju u organskim otapalima i mastima.

Kemijsku stabilnost može im narušiti samo hidroliza alkalijama.

Kada su 70–tih godina prošloga stoljeća podaci o pronalaženju ostataka DDT-ja u biološkome materijalu neciljanih organizama (humano masno tkivo, majčino mlijeko, arktička fauna) otkrili da njegova izuzetna stabilnost dovodi do akumuliranja u okolišu, do višestrukog ukoncentriravanja u prehrambenome lancu te do narušavanja ravnoteže cjelokupnog ekosistema, bilo je jasno da, bez obzira na njegovu nisku akutnu toksičnost, više nije podoban za upotrebu i došlo je do njegove postupne zabrane. Ista je sudbina zadesila i ostale pripadnike skupine.

PRIMJENA I OSTACI U HRANI

DDT je sintetiziran 1874., a komercijalna je proizvodnja započela 1943. godine. Na vrhuncu je proizvodnja dostizala 400000 t godišnje, da bi 1971. iznosila 200000 t, u vrijeme kad su razvijene zemlje uvele strogu restrikciju i/ili zabranu upotrebe kloriranih pesticida. Postoje podaci da se DDT proizvodio još i dugi niz godina poslije u Italiji, Indiji, Indoneziji, Kini i SAD-u. DDT je prvobitno korišten u borbi protiv malarije, tifusa i sličnih bolesti za vrijeme II. svjetskoga rata, a kasnije je primjena proširena na poljodjelstvo i šumarstvo.

HCH bi se povijesno mogao smatrati najstarijim kloriranim insekticidom, sintetiziranim još davne 1825. Ranih 40-tih godina 20. st. otkriveno je njegovo insekticidno djelovanje, za što je zaslužan uglavnom gama izomer (lindan). Koristio se u zaštiti voća i povrća, također i za zaštitu stoke, kao ektoparaziticid, te za kontrolu malarije. Preparati na bazi HCH-a zabranjeni su 80-tih godina 20. st., s iznimkom lindana, koji je u EU zabranjen 2001.

Premda endosulfan nije u Hrvatskoj na popisu dopuštenih pesticida, jedan je od rijetkih kloriranih insekticida koji se koristio donedavno (dopuštenja povučena 2005.). Koristio se intenzivno u poljoprivredi, za kontrolu velikoga broja insekata i crva, i to na velikome broju kultura. Glavni razlog njegova neuvrštavanja na popis dopuštenih aktivnih tvari u EU bila je pojavnost ostataka u neciljanim organizmima.

Aldrin se uglavnom koristio za suzbijanje štetnika u tlu, ali jednako tako i za suzbijanje skakavaca, krumpirove zlatice pa čak i voluharica. Dieldrin, stabilniji od aldrina, insekticid je širokoga spektra djelovanja pa je, osim u poljoprivredi, korišten i u komunalnoj higijeni i u veterinarstvu. Klordan se primjenjivao kao ektoparaziticid kod domaćih životinja, u kontroli zemljišnih insekata, a slično je bilo i s heptaklorom, koji je dolazio i kao sastavni dio tehničkoga klordana. Toksafen se primjenjivao uglavnom za suzbijanje miševa, voluharica, skakavaca, ali i za zaštitu pamuka, u voćarstvu i kao ektoparaziticid. Veliku primjenu imao je u SAD-u.

Klorirani pesticidi ubrajaju se u globalne onečišćivače okoliša. U vrijeme korištenja, njihovi su ostaci pronalaženi u gotovo svim medijima okoliša, daleko od područja uporabe, kamo su dospijevali nošeni zrakom, vodom i živim organizmima. U uzorcima zraka, snijega, leda i morske vode Arktika dominirali su HCH izomeri, a u bioti ostaci DDT-ja. Pokusi su pokazali da u krajevima umjerene klime treba proći 25–40 godina da bi se razgradilo 90% prvobitne količine DDT-ja unijetoga u tlo. Šest do sedam godina potrebno je da se razina ostataka u organizmu biljojeda vrati na razinu prije tretiranja, dok je kod mesoždera i nakon 9 godina razina ostataka značajno viša nego prije unosa.

Procjenjuje se da je u razdoblju 1970–1993., dakle nakon ograničenja i mnogostrukih zabrana, širom svijeta upotrijebljeno čak 990000 t DDT-ja. Uz ilegalna korištenja, te su brojke, vjerojatno, i daleko veće. Zanimljiv je podatak da je analiza dnevnog unosa kloriranih pesticida u Japanu pokazala da je

u razdoblju 1992–93. porastao unos lindana 167% u odnosu na razdoblje 1980–84., što se objašnjava povećanjem uvoza mesa i mesnih proizvoda iz Kine, Koreje i Australije.

Dodamo li tome otpornost kloriranih pesticida na kemijsku i mikrobiološku razgradnju, lipofilnost i bioakumulativnost, jasno je da su njihovi ostaci godinama nakon prestanka korištenja pronalaženi u tkivima životinja, ribi, mlijeku i jajima, namirnicama koje se općenito smatraju primarnim izvorima čovjekove izloženosti .

OTROVNOST

Toksično djelovanje kloriranih pesticida uglavnom je kroničnoga karaktera. Akutna su trovanja rijetka, vezana uz zloupotrebe ili nesreće. Klorirani pesticidi kontaktni su otrovi, resorbiraju se kroz kožu, ali i probavnim putem te respiratorno. Stupanj apsorpcije i toksičnosti ovisi o kemijskoj strukturi spoja, ali i o otapalu u kojem je spoj otopljen. Dermalna je apsorpcija brža, ako su otopljeni u aromatskim otapalima.

Svi organoklorni insekticidi stimulatori su središnjega živčanoga sustava i prouzročuju grčeve epileptičnoga karaktera. Mjesta primarnoga toksičnoga učinka DDT-ja membrane su aksona motornih i senzibilnih vlakana perifernih živaca te središnjega živčanoga sustava, posebno kore velikoga mozga. Tu se stvara molekularni kompleks DDT-ja s adenozin-trifosfatazama, čime se inhibiraju ti enzimi i usporava izlazak natrija i povratak kalija u unutrašnjost živčanoga vlakna, što se očituje kao ekscitacija živčanoga sustava. Dolazi i do promjene ponašanja, u smislu poremećaja ravnoteže i osjetilnih funkcija.

Javlja se smušenost, razdražljivost, vrtoglavica, glavobolja, dezorijentiranost, slabost, trnci, tremor, grčevi, nesvjestica. Česti su mučnina i povraćanje.

Klorirani pesticidi induciraju mikrosomske enzime, pojačavaju aktivnost alkalne fosfataze i aldolaze. Izazivaju kardiovaskularne smetnje: dispneju, povišeni srčani ritam, povećani srčani volumen. Dovode do poremećaja poput trombopenije, anemije, agranulocitoze i sl. Mogu prouzročiti oštećenje jetre i bubrega.

Klinička slika akutnoga trovanja javlja se nekoliko sati do 24 sata nakon izloženosti, ovisno o dozi, stupnju otrovnosti i mjestu ulaska u organizam te o vrsti i dobi ciljnoga organizma. Znakovi akutnoga trovanja traju 24 sata do nekoliko dana. Pri smrtnoj (ili letalnoj) dozi spoja, do smrti dolazi zbog zatajenja centra za disanje.

Klinička slika kroničnoga trovanja slična je, samo blaže naravi, trovanje može završiti i ozdravljenjem, bez oštećenja središnjega živčanoga sustava.

Jedno od važnijih subletalnih djelovanja jest estrogeno, odnosno antiestrogeno djelovanje i to prvenstveno DDT-ja, ali i lindana. Molekula DDT-ja nalikuje molekuli sintetičkoga nesteroidnoga estrogena dietilstilbestrola (DES). Biokemijska osnova estrogenoga djelovanja jest vezanje pesticida za receptore estradiola u materičnome tkivu, gdje, poput estrogena, potiču sintezu proteina, promjenu u epitelu endometrija, inhibiciju lučenja žutoga tijela u hipofizi i aktivaciju mikrosomske enzimatske razgradnje estradiola. Posljedica takvoga djelovanja je stimulacija tkiva rodnice i maternice, prijevremeno otvaranje rodnice, brži rast uterusa i brže spolno sazrijevanje. Veće doze, zbog stimulacije mikrosomskih enzima, pojačavaju metabolizam estradiola pa je učinak antiestrogen, a iz istih razloga može doći i do nestašice kortikosteroida.

Klorirani pesticidi su i imunomodulatori, oslabljuju humoralnu i celularnu imunost snižavanjem koncentracije globulinske frakcije krvnih bjelančevina za 30%. Prouzročuju redukciju germinativnih centara u slezeni i atrofiju timusnih kortikalnih stanica. Smanjuju koncentraciju imunoglobulina G (IgG), povećavaju koncentraciju imunoglobulina M (IgM) te umanjuju metaboličku aktivnost limfocita.

Što se karcinogenosti tiče, nema dovoljno dokaza za karcinogenost DDT-ja u čovjeku, ali postoje dostatni dokazi za ek-

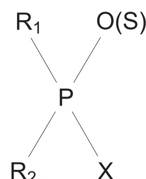
sperimentalne životinje. Prouzročuju tumore jetre kod miša i štakora, a postoje i podaci o povećanoj učestalosti tumora pluća i štitnjače. Nema podataka o genotoksičnim učincima. Postoje indicije da DDE (metabolit DDT-ja) slabo inducira kromosomske aberacije u stanicama glodavaca i prouzročuje mutacije u stanicama sisavaca. Međunarodna agencija za istraživanje raka klasificirala je DDT u grupu 2B, kao mogući karcinogen za ljude.

Kako točan mehanizam djelovanja kloriranih insekticida nije u potpunosti razjašnjen, nisu poznati ni etiološki antidoti, već se liječenje provodi simptomatski. Bitno je osigurati i održavati prohodnost dišnih puteva, protiv grčeva dati diazepan. Eliminaciju otrova s kože osigurati temeljitim pranjem, a iz probavnoga trakta ispiranjem želuca i davanjem aktivnog ugljena odmah nakon zaustavljanja grčeva.

ORGANOFOSFORNI INSEKTICIDI

SVOJSTVA

Organofosforni insekticidi su esteri fosforne ili tiofosforne kiseline opće formule:



Radikali R_1 i R_2 mogu biti alkilna, arilna, aloksilna ili amidna grupa, a X je halid, cijanid, tiocijanid, fosfat, karboksilat ili neki drugi radikal.

Komercijalno gledano, možemo reći da postoje 3 glavne grupe organofosfornih pesticida:

- Fosfati (bez sumpornog atoma)
- Fosforotioati (s 1 sumpornim atomom)
- Fosforoditioati (s 2 sumporna atoma)

Pri skladištenju na povišenim temperaturama, može doći do oksidacije fosforotioata u fosfate (P=S u P=O), što je potencijalno opasno, jer su fosfati topiviji i jaki su inhibitori kolinesteraze. P=O oblici poznati su kao oksoni (paration – paraokson).

Organofosforni spojevi najčešće su tekućine, rjeđe krute tvari, s povećanim naponom para, zbog čega djeluju inhalacijski. Ako nemaju hidrofilnu grupu, slabo su topljivi u vodi, ali ipak dovoljno da bi otopina bila toksična. Dobro se otapaju u organskim otapalima (osim u petroleteru), a topljivi su i u mastima, što omogućuje prodiranje kroz kožu. Kemijski su manje stabilni od kloriranih insekticida, biorazgradljivi su i nisu bioakumulativni. Pri pH vrijednostima iznad 7, općenito se brzo razlažu na neotrovne spojeve. Iznimka je diazinon, koji je stabilan u alkalnoj sredini. Mnogi organofosfati nestabilni su i u kiselome mediju kod pH manjeg od 2, a fosforoamidati već kod pH 4–5.

Ekološke prednosti organofosfornih insekticida, u odnosu na klorirane, sljedeće su:

- nestabilnost u zemlji
- brzo raspadanje u alkalnoj sredini, uglavnom na netoksične spojeve (ne uvijek)
- kratko zadržavanje u biljkama
- brzo nestajanje iz onečišćenih proizvoda

Poznato je više od 100 organofosfornih insekticida, od kojih su najpoznatiji: paration i paration-metil, malation, diazinon, dimetoat, forat, diklorvos, klorpirifos, pirimifos metil, fosalon, acefat, metidation, mevinfos, oksidemeton, azinfos, bromofos itd.

PRIMJENA I OSTACI U HRANI

Razvoj organofosfornih insekticida datira od 1935., kada su njemački kemičar Schrader i biolog Kükenthal utvrdili jako fiziološko djelovanje organofosfornih spojeva. Zanimanje

je poraslo pred II. svjetski rat, kada je sintetiziran veliki broj spojeva, od kojih su neki trebali biti korišteni kao živčanoparalitični bojni otrovi (tabun, sarin, soman), što se, srećom, nije ostvarilo zbog straha od uzvraćanja protivničke strane. Gerhardu Schraderu može se zahvaliti za otkrivanje mirnodopskoga djelovanja organofosfornih spojeva u zaštiti bilja.

Prvi preparat korišten u Njemačkoj bio je Bladen, čija je aktivna tvar bila TEPP (tetraetil-pirofosfat). Procijenjeno je da je 1959. bilo već 50000 organofosfornih preparata, a takav intenzivan porast trajao je do ranih 80-tih, kad su ih počeli zamjenjivati mnogobrojni, manje toksični spojevi. Smatra se da je danas u upotrebi još oko 80 spojeva, od čega 20-tak u Hrvatskoj. GEMS (The Global Environment Monitoring System), kao agencija Ujedinjenih naroda, uvrstila je čak 5 organofosfornih insekticida na popis 19 spojeva čiju se prisutnost pratilo u hrani od 1971–1988. širom svijeta. To su: diazinon, paration, paration-metil, malation i fenitrotion.

Organofosfati se upotrebljavaju uglavnom kao insekticidi, premda neki pokazuju fungicidna pa čak i herbicidna svojstva.

Glavne prednosti uporabe organofosfornih insekticida su:

- visoka insekticidna i akaricidna aktivnost
- širok spektar djelovanja na nametnike
- niska perzistentnost
- niska dozaža na jedinicu tretirane površine
- brzi metabolizam u kralježnjacima
- odsustvo nakupljanja u tkivima
- niska kronična toksičnost
- brzo djelovanje na biljne nametnike

Malation je prvi ditiofosforni ester koji je našao praktičnu primjenu. Djeluje kontaktno, probavno i inhalacijski, a, pored insekticidne, ima i akaricidnu primjenu. Malationom se zaprašuju i prskaju žitarice, mahunarke, sjemenje i to pri žetvi, transportu i u skladištima. Koristi se i kao ektoparaziticid na domaćim životinjama, a i kao biocid u kućanstvima. Stabilan je u zatvorenoj staklenoj, polietilenskoj i čeličnoj ambalaži.

Paration je insekticid široke primjene u prošlosti, ali danas njegovo korištenje više nije dopušteno, barem ne u Europi. Djelovanje mu je kontaktno, probavno i nešto slabije inhalacijsko. Koristi se i kao akaricid. Nema sistemično djelovanje. Na biljkama se zadržava 2–8 dana, a do razgradnje dolazi pod utjecajem sunčeve svjetlosti i enzimskih sistema.

Diazinon je proizveden još 1952. (tvrtka Geigy), nesistemični je insekticid i akaricid, s kontaktnim, probavnim i fumigantnim djelovanjem.

Dimetoat je probavni i kontaktni insekticid i akaricid sistemičnoga djelovanja, a, zbog niske toksičnosti za toplokrvne životinje, koristi se i kao ektoparaziticid.

Pirimifos-metil je insekticid istovremeno kontaktnoga i izraženoga fumigantnoga djelovanja, a također djeluje i probavno. Ima brzo početno djelovanje i izrazito širok spektar djelovanja. Djeluje i na grinje, a posebno je učinkovit protiv skladišnih štetnika.

Ostaci organofosfornih insekticida u hrani manje su prisutni nego što je to bio slučaj s ostacima kloriranih pesticida. Kako se radi o spojevima visokoga stupnja kemijske reaktivnosti, koji u životinjskim i biljnim organizmima podliježu brzoj razgradnji, obično, nakon pravilne primjene, ne ostavljaju rezidue. Poluvrijeme raspada pri neutralnim pH vrijednostima varira od nekoliko sati za diklorvos pa do nekoliko tjedana za paration. Kod pH 4–5 vremena poluraspada značajno su duža.

OTROVNOST

Osnovno farmakološko djelovanje organofosfornih spojeva i kod sisavaca i kod insekata svodi se na inhibiciju aktivnosti acetilkolinesteraze, enzima odgovornoga za hidrolizu acetilkolina u kolin i octenu kiselinu.

Specifična kolinesteraza smještena je u živčanim ganglijskim sinapsama neuromuskularnih struktura i u eritrocitima, a

nespecifična kolinesteraza u plazmi i jetri. Organofosfati inhibiraju oba enzima. Fosforiliraju (a time i inaktiviraju) stranu kolinesteraze koja veže estere te tako zaustavljaju hidrolizu acetilkolina, što dovodi do njegovoga nakupljanja na perifernim ganglijskim i centralnim završecima i do koncentriranja u plazmi i intestinalnim tekućinama.

Tri su glavna učinka intoksikacije povezana s ekscitacijom kolinskih receptora:

- Muskarinski efekt (zbog stimulacije parasimpatikusa)
- Nikotinski efekt (stimuliranje, a potom paraliza vegetativnih ganglija i skeletnih mišića)
- Centralni efekt (stimuliranje, a potom depresija dijelova središnjega živčanoga sustava)

Simptomi akutnoga trovanja organofosfornim insekticidima kolinergične su prirode i navedeni su u Tablici 2 .

Organofosforni insekticidi odgovorni su za više smrtnih slučajeva nego bilo koja druga grupa spojeva pa je pri uporabi nužno pozorno slijediti upute o mjerama opreza i zaštite. Čak i spojevi niske toksičnost mogu u datim prilikama postati opasni. Poznat je slučaj kada je u Pakistanu, u programu kontrole malarije, korišten malation, jedan od najmanje toksičnih organofosfornih spojeva, a ipak je došlo do trovanja 2800 radnika koji su obavljali tretiranje. Trovanje je prouzročio izomalation, otrovni proizvod izomerizacije malationa.

Kronična su trovanja vrlo rijetka, jer organofosfati nisu kumulativni otrovi.

Za neke organofosforne insekticide postoje naznake da su karcinogeni (diklorvos, dimetoat, triklorfon, tetraklorvinfos).

Mutagen – pozitivne su testove dali metil-paration, diklorvos, oksidemeton-metil, monokrotofos, a teratogena svojstva pokazuju paration, metil-paration, diazinon, triklorfon, diklorvos i fosmet.

Embriotoksični su triklorfon, demeton, fention i metil-paration.

Trajanje simptoma trovanja ovisi djelomično o stupnju reaktivacije inhibirane kolinesteraze i o mjeri uništenja i uklanjanja inhibitora iz tkiva. Oba su čimbenika vezana uz kemijsku strukturu organofosfata. Fosforilirani enzim nastao djelovanjem dimetil-fosfata spontano se brže reaktivira nego onaj nastao djelovanjem dietil-fosfata. Reaktivacija inhibiranog enzima može se ubrzati nekim tvarima, na pr. oksimima, koji se koriste, uz antidote, kod tretiranja trovanja.

Tablica 2. *Simptomi kod različitih stupnjeva trovanja organofosfornim spojevima*

STUPANJ TROVANJA	SIMPTOMI TROVANJA
blagi	Slabost, glavobolja, vrtoglavica, slinjenje, gubitak apetita, želučana bol, nemir, umjereni bronhijalni grčevi - 60% smanjena aktivnost acetilkolinesteraze - oporavak kroz 1 – 3 dana
umjereni	Nagla opća slabost, glavobolja, smetnje vida, znojenje, povraćanje, proljev, drhtanje ruku, glave i ostalih dijelova tijela, povećano uzbuđenje, povišen tlak, bol u prsima, teškoće u disanju, cijanoza mukoznih membrana - 60 – 90% smanjena aktivnost acetilkolinesteraze - oporavak kroz 1 – 2 tjedna
jak	Nagla drhtavica, generalizirani grčevi, psihičke smetnje, intenzivna cijanoza mukoznih membrana, oticanje pluća, koma - 90 – 100% smanjena aktivnost acetilkolinesteraze - smrt od respiratornoga ili srčanoga zatajenja

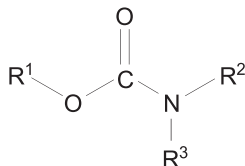
Antidot pri trovanju je atropin, čiji terapijski učinak povećavaju oksimi. Atropin je farmakološki antidot, kompetitivni antagonist acetilkolinu. Izrazito koči muskarinski učinak, dok na nikotinske učinke ne djeluje. Kao kemijski antidoti, odnosno reaktivatori kolinesteraze, koriste se oksimi. Oksimi na molekuli nose oksimsku grupu (-NOH), kojom se vežu za kompleks organofosforni spoj – enzim, odcijepe organofosforni spoj i hidroliziraju ga pa se enzim reaktivira. Oksimi otklanjaju muskarinski i nikotinski efekt, ali ne i centralni.

Pri pružanju prve pomoći otrovanome, prvenstveno treba osigurati prohodnost dišnih puteva i dovoljne količine kisika. Atropin se daje intravenozno ili intramuskularno svakih 30-tak minuta, zbog brze razgradnje u organizmu, sve do pojave znakova atropinizacije (suha usta i koža, crvenilo lica, proširene zjenice, ubrzani rad srca). Nakon davanja atropina, potrebno je obaviti dekontaminaciju otrovanoga: ukloniti ostatke otrova s tijela, skinuti onečišćenu odjeću, oprati sapunom i šamponom kožu i kosu, dobro isprati velikim količinama vode, po potrebi izazvati povraćanje, ako je otrov unesen preko usta. U težim slučajevima, kada slabost i podrhtavanje muskulature traju unatoč terapiji atropinom, obvezno primijeniti pralidoksim ili neki drugi aktivator kolinesteraze.

KARBAMATI

SVOJSTVA

Po kemijskoj građi, karbamati su esteri N-alkil i N,N-dialkilkarbaminskih kiselina:



Spojevi kojima je R1 supstituirani benzen, naftalen ili neki drugi ciklički ili alifatski supstituent, R2 vodik, a R3 metilna skupina (monometilkarbamati) uglavnom se koriste kao insekticidi. Karbamati koji na molekuli nose jedan atom sumpora (tiokarbamati) većinom su herbicidi, a ako imaju dva atoma sumpora i R1 je metal (cink, mangan) onda su fungicidi (cineb, mankozeb).

Monometilkarbamati fenola i oksima uglavnom su bezbojne kristalične tvari, slabo topive u vodi i petroleteru, a dobro u etanolu, acetonu i drugim polarnim organskim otapalima. Najpoznatiji predstavnik monometilkarbamata fenola je karbaril ili sevin (1-naftil-metilkarbamat), koji je, ujedno, i jedan od prvih karbamatnih insekticida uopće, stavljen u promet još 1956. (Union Carbide Chemicals Company – USA). U grupu monometilkarbamata fenola ubrajamo još i propoksur, dioksakarb, promekarb, merkapturon, karbofuran, dok su monometilkarbamati oksima: aldikarb tranid, metomil, oksamil.

Dimetilkarbamati su najčešće tekuće ili krute bezbojne tvari, po topivosti sličnih osobina kao monometilkarbamati. U tu se grupu ubrajaju: izolan, dimetan, dimetilan.

Poput organofosfornih pesticida, osjetljivi su na djelovanje alkalija. Pri hidrolizi se razlažu na metilamin, ugljični dioksid i fenol, odnosno enol ili oksim.

PRIMJENA I OSTACI U HRANI

Insekticidni karbamati koriste se pretežno u biljnoj zaštiti kao insekticidi, larvicidi i nematocidi. Neki od njih upotrebljavaju se i kao limacidi i korvicidi, a koriste se i kao repelenti za sisavce i ptice. Osim u zaštiti bilja, karbamati se upotrebljavaju i protiv štetočina u domaćinstvu, za zaštitu uskladištenih proizvoda, u veterinarstvu kao ektoparaziticidi, u humanoj medicini i javnoj higijeni. Jedan od najpoznatijih karbamata širokoga spektra, karbaril, djeluje digestivno i kontaktno, a primjenjuje se 40-tak godina u zaštiti voća i povrća, u vino-

gradarstvu, šumarstvu, veterinarstvu, humanoj medicini, za liječenje ušljivosti glave te u javnoj higijeni, za uništavanje stjenica, buha, muha, komaraca. Karbaril pokazuje djelomično sistemična svojstva. Vrijeme polurazgradnje u normalnim uvjetima je od 8 dana do 1 mjeseca. Može biti štetan za pčele i druge korisne insekte. U normalnim uvjetima ne pokazuje perzistentnost u okolišu, a nije ni bioakumulativan. Osim samom primjenom karbarila, do onečišćenja neciljanih organizama može doći i njegovom migracijom kroz tlo. Glavni izvor unošenja, za populaciju u cjelini, svakako predstavlja hrana.

Propoksur, proizveden 1964., koristi se u zaštiti bilja i za suzbijanje insekata u domaćinstvima (bajgon), a primjenjuje se i u veterinarstvu, za uništavanje ektoparazita. Osim digestivnoga i kontaktnoga, ima i sistemično djelovanje. Slično djeluje i karbofuran, koji se primjenjuje u obliku granula ili se njime tretira sjeme pa često zna prouzročiti trovanje ptica, ali i pasa i mačaka.

OTROVNOST

Mehanizam otrovanja karbamatima isti je kao i kod organofosfornih pesticida pa su i simptomi trovanja slični, jednako tako i terapija. Bitna razlika u odnosu na organofosforne pesticide je u tome što se enzim nakon inhibicije karbamatima puno brže oporavlja, odnosno karbamilirana acetilkolinesteraza brže se spontano reaktivira od fosforilirane. Početna je inhibicija podjednaka za obje skupine, ali ubrzo inhibicija karbamatima slabi zbog brze reaktivacije enzima i inaktivacije karbamata. Metabolička razgradnja karbamata (inaktivacija) uglavnom je oksidacija. Metabolit uglavnom ne gubi potpuno toksična svojstva, već ona nestaju u daljnjem tijeku biotransformacije, u procesu konjugacije, odnosno hidrolize. Put i opseg razgradnje ovisi o vrsti organizma i o prirodi spoja. Čovjek oksidira karbamate 100%, štakor i ostali sisavci 20–40%, a insekti samo 1 – 20 %. Insekticidni karbamati ulaze u sva tkiva te prelaze moždanu i posteljičnu barijeru. Izlučuju se zajedno s metabolitima u mlijeku, ulaze u jaja, a iz organizma se izlučuju pretežno urinom. Najosjetljiviji biološki indikator izloženosti karbarilu pojava je 1-naftola u urinu.

Prekidom izloženosti, naravno uz uvjet da se ne radi o letalnim dozama, vrlo brzo (1–4 sata) nestaju spontano i znakovi trovanja. Kao što je već navedeno kod trovanja organofosfatima, antidot je atropin, dok oksimi nisu indicirani, a mogu biti i štetni, jer produžuju inhibiciju kolinesteraze.

PIRETRINI I SINTETSKI PIRETROIDI

SVOJSTVA

Piretrini su insekticidne tvari u sastavu cvjetova biljke *Chrysanthemum cinerariaefolium Visiani (Pyrethrum cinerariaefolium)* - buhač *i Chrysanthemum cocineum.*



Slika 2. *– Dalmatinski buhač*

Divlji buhač raste samo u Dalmaciji i u primorskim dijelovima Hercegovine i Crne Gore, odakle je, zbog uzgoja, prenesen na druge kontinente. Početkom 20.st. Dalmacija je bila glavni svjetski proizvođač buhača, koji se uzgajao na 2000 ha. Za vrijeme 1. svjetskoga rata primat u proizvodnji preuzima Japan, a od 1945. glavni svjetski proizvođač buhača postaje Kenija.

Ekstrakcijom iz cvijeta biljke izolirano je šest insekticidno aktivnih spojeva: piretrin I i II, cinerin I i II, jasmolin I i II. To su esteri piretrične i krizamtemične kiseline s tri ketoalkohola: piretrolon, cinerolon i jasmolon. Najaktivniji su piretrini, kojih ima oko 60%.

Piretrini su viskozne, uljaste tekućine ili sivožućkasti praškovi, netopljivi u vodi. Podliježu hidrolizi u alkalnome mediju, dok su u slabo kiseloj sredini stabilni. Otapaju se u većini organskih otapala. Na zraku su, svjetlosti i u vlažnim uvjetima nestabilni, podliježu oksidaciji, polimerizaciji i hidrolizi, što dovodi do gubitka insekticidnih svojstava.

Sintetski piretroidi sintetski su analozi i derivati piretrina, kojih ima više od 1000. Na bazi molekule piretrina, 1950. sintetizirani su prvi analozi, aletrin i ciklebun i nazvani piretroidima. Perzistentniji su od piretrina pa u zaštiti bilja uspješno zamjenjuju klorirane insekticide, organofosfate i karbamate. Piretroidi su uglavnom smjese izomernih oblika, naročito cis i trans izomera, koji imaju konstantan odnos (u permetrinu na pr. 40:60).

Najpoznatiji piretroidi, koji se danas koriste su: aletrin, cipermetrin, deltametrin, fenpropatrin, fenvalerat, permetrin, resmetrin, tetrametrin, flucitrinat, fluvalinat itd.

PRIMJENA I OSTACI U HRANI

Piretrini se, zahvaljujući niskoj otrovnosti i visokoj proizvodnoj cijeni, upotrebljavaju kao ektoparaziticidi na ljudima i domaćim životinjama u borbi protiv buha, stjenica i sl. te u zaštiti hrane od insekata. U zaštiti bilja, zbog fotosenzibilnosti i izražene biorazgradljivosti, koriste se rijetko, obvezno uz dodatak tvari sa sinergističkim djelovanjem, poput piperonil-butoksida.

Za razliku od piretrina, piretroidi se uglavnom koriste u zaštiti bilja, posebno sobnoga i vrtnoga, intenzivno se upotrebljavaju u borbi protiv komaraca u insekticidnim sprejevima, tabletama, isparivačima, krevetnim mrežama, a česti su i ektoparaziticidi za domaće životinje (cipermetrin). Primjenjuju se i pri završnoj obradi tekstilnih proizvoda, kao što su tepisi, zavjese, vojne uniforme, tapecirani namještaj i sl.

Najvažniji put unosa piretrina i piretroida u općoj populaciji jest putem tretirane hrane, posebno voća i povrća. Prema podacima US Food and Drug Administration iz 2000., najzastupljeniji piretroid u hrani je permetrin.

Sintetski piretroidi su nesistemični insekticidi širokoga spektra djelovanja, s brzim kontaktnim i želučanim djelovanjem. Visoka insekticidnost omogućuje korištenje u vrlo niskim dozama, čime se smanjuje opasnost od onečišćenja okoliša. Negativno svojstvo im je mogućnost brze pojave rezistentnosti kod insekata, a, zbog širokoga spektra djelovanja, mogu prouzročiti i uništavanje korisnih insekata. Kako bi se smanjila mogućnost pojave rezistencije, treba ih koristiti naizmjenično s drugim grupama insekticida i ne treba ih koristiti često (najviše dva puta tijekom vegetacije).

Koncentracije ostataka piretrina i piretroida u animalnim namirnicama uglavnom su niske i manje su za trans- nego za cis-izomere. Najveće koncentracije nalaze se u masnome tkivu.

Cipermetrin je kontaktni i želučani insekticid širokoga spektra, dobroga početnoga i dugotrajnoga djelovanja i to u vrlo malim koncentracijama. Koristi se za suzbijanje insekata u skladištima, u javnome zdravstvu, također i u zaštiti bilja. Insekticidno djelovanje imaju tri izomera: alfa-, beta- i zeta-cipermetrin. Slično se primjenjuje i deltametrin, dok se cihalotrin koristi više u zaštiti bilja, u voćarstvu i povrtlarstvu,

na vinovoj lozi, šećernoj repi, krumpiru. Permetrin se koristi u poljoprivredi, za suzbijanje insekata u domaćinstvima, za konzerviranje drva i sl.

OTROVNOST

Toksičnost piretrina i piretroida za sisavce relativno je niska. U organizam dospijevaju oralnim putem, inhalacijom i kroz kožu.

Piretrini i piretroidi su živčani otrovi. Osnovni biokemijski mehanizam toksičnoga djelovanja poremećaj je u prometu natrija na membrani živčanoga vlakna, odnosno usporavanje optjecaja natrija kroz membranu, što usporava brzinu repolarizacije membrane, a u korelaciji je s dužinom živčanoga podražaja.

Prema razlikama u osnovnoj kemijskoj strukturi i simptomima otrovanja, razlikujemo dvije skupine piretroidnih spojeva, odnosno dva tipa otrovanja: T-sindrom ili I tip otrovanja i CS-sindrom ili II tip otrovanja.

Prvi tip otrovanja prouzročuju piretroidi koji ne sadrže cijano grupu, a simptomi se očituju naglim nastupom agresivnosti, tremorom i povišenom temperaturom. T-sindrom prouzročuju: aletrin, cismetrin i permetrin.

Drugi tip otrovanja prouzročuju piretroidi s cijano grupom, kao što su cipermetrin i deltametrin, a simptomi su salivacija, koreoatetotični pokreti i moguća snižena temperatura.

Alergogeno djelovanje drugi je mehanizam toksičnosti piretrina i piretroida. Nerafinirani ekstrakt piretruma sadrži dvije skupine alergena: glikoproteine i seskviterpenske laktone.

Na stupanj otrovnosti piretroida utječe odnos koncentracije izomera; cis-izomeri toksičniji su pa su i racemične smjese otrovnije što je veća zastupljenost cis-izomera.

Konačno, toksičnost ovisi i o prirodi preparata, odnosno o primjenjenom otapalu i prisutnim sinergistima.

Nisu poznati dugotrajni štetni učinci, poput mutagenosti, karcinogenosti ili teratogenosti.

Pri otrovanju piretroidima oralnim putem, potrebno je izazvati povraćanje, ispiranje želuca mlakom vodom ili aktivnim ugljenom. Ukoliko je prisutno organsko otapalo, poput petroletera, ne ispirati želudac, zbog mogućega dospijevanja tekućine u dišne puteve i nastanka sekundarne pneumonije. Regulirati poremećenu ravnotežu elektrolita, a u slučaju grčeva dati barbiturate.

FUNGICIDI

Fungicidi čine veliku obitelj najrazličitijih spojeva, koji se koriste protiv gljivičnih nametnika.

Koliko su gljivična oboljenja značajna u prehrani stanovništva, govore razne povijesne epizode, poput velike gladi u Irskoj 1844., izazvane oboljenjem krumpira, prouzročenim gljivicom *Phytophtora infestans* de Bary (krumpirova plamenjača). Slično se u Europi ponovilo 1916., kada je zbog gladi stradalo oko 250000 ljudi, jednako kao i u najtežoj i najkrvavijoj bitki I. svjetskoga rata, onoj kod Verduna. Iz Amerike je 1874. u Europu stigla peronospora i u našim se krajevima pojavila već 1882. Peronospora je u krajevima gdje su ljudi ovisili o proizvodnji vina dovela do sloma gospodarstva i do velikoga vala iseljavanja u prekomorske zemlje.

Prvo fungicidno sredstvo, bordošku juhu (mješavina bakrenoga sulfata i vapna), primjenio je Francuz Millardet 1882., upravo za zaštitu vinove loze, a kasnije se pokazala učinkovita i protiv krumpirove plamenjače.

Značaj bordoške juhe održao se sve do danas, iako je razvijen ogroman broj najrazličitijih fungicidnih sredstava.

Iz rezultata mnogih opsežnih istraživanja hrane na ostatke pesticida, proizlazi da se od svih grupa pesticida najčešće pronalaze upravo ostaci fungicida (Tablica 3. i Tablica 4.):

Tablica 3. Najčešće nađeni pesticidi u hrani u periodu siječanj – lipanj 2001. u Velikoj Britaniji

pesticid	Broj pregledanih uzoraka	Broj uzoraka s ostacima(%)	Broj uzoraka s ostacima > MDK	Vrsta pesticida
tiabendazol	209	59(28)	-	Fungicid
imazalil	231	79(34)	-	Fungicid
karbendazim	210	45(21)	5	Fungicid
iprodion	151	45(30)	-	Fungicid
klormekvat	113	44(39)	1	Regulator rasta
klorprofam	103	36(35)	-	Regulator rasta
kaptan	138	27(20)	-	Fungicid
ditiokarbamati	202	27(13)	-	Fungicidi
klorpirifos	98	26(27)	1	Insekticid
metidation	107	20	-	Insekticid
2 fenil fenol	50	18(36)	-	Fungicid
tolilfluanid	69	12(17)	-	Fungicid
karbaril	81	11(14)	-	Insekticid
dikofol	81	9(11)	1	Insekticid
2,4 D	33	9(27)	-	Herbicid
oksadiksil	99	9(9)	-	Fungicid

Važno je napomenuti da u hrvatskome monitoringu za 2008. nije bilo moguće analizirati fungicide iz skupine ditiokarbamata, kao ni karbendazim, čiji su ostaci pronađeni u 27% i 45% uzoraka pregledanih u okviru pregleda iz 2001. u Vel. Britaniji.

Fungicidi se mogu dijeliti na organske i neorganske spojeve, prema kemijskome sastavu; prema djelovanju, mogu se podijeliti na preventivne (protektivne), koji djeluju na uništavanje spora prije ulaska u biljku, i kurativne, koji djeluju na gljivice nakon infekcije. Mogu djelovati sistemično (preko korijena ulaziti i širiti se po čitavoj biljci) i kontaktno (u neposrednome kontaktu uništavati gljivice).

Neke značajnije i brojnije, kemijski različite podskupine fungicida, kao i njihovi predstavnici navedeni su u Tablici 5.:

Tablica 4. *Najčešće nađeni pesticidi u okviru nacionalnoga monitoringa hrane u 2008. u Hrvatskoj (broj uzoraka = 246)*

pesticid	Broj uzoraka sa sadržajem pesticida	Broj uzoraka s količinom pesticida < MDK	Broj uzoraka sa sadržajem pesticida > MDK
Klorpirifos-insekticid	25	25	-
Klorprofam-regulator rasta	17	14	3
Imazalil-fungicid	8	8	-
Tiabendazol-fungicid	6	5	1
Iprodion-fungicid	2	2	-
Procimidon-fungicid	2	1	1
Vinklozolin-fungicid	1	1	-
Fludioksonil-fungicid	3	3	-
Ciprodinil-fungicid	5	5	-
Klortalonil-fungicid	3	2	1
HCB-fungicid	1	1	-
Acefat-insekticid	1	-	1
Brompropilat-akaricid	1	1	-
Cipermetrin-insekticid	1	1	-
DDT-insekticid	2	2	-
Diazinon-insekticid	3	3	-
Dimetoat-insekticid	2	1	1
Fosalon-insekticid	1	-	1
Klormefos-insekticid	1	1	-
Klorpirifos-metil-insekticid	1	1	-
Klorpropilat-akaricid	1	1	-
Malation-insekticid	2	2	-
Pirimifos metil-insekticid	5	5	-

Tablica 5. *Podskupine fungicida*

Podskupina	Predstavnici
Amidni fungicidi	Prokloraz, benalaksil, metalaksil, triforin, boskalid, metalaksil, diklofluanid, tolilfluanid, iprovalikarb, fluopikolid, furalaksil
Benzimidazoli	Benomil, karbendazim, klorfenazol, tiabendazol, fuberidazol
Konazoli	Imazalil, prokloraz, ciprokonazol, miklobutanil, flusilazol, heksakonazol, tebukonazol
Dikarboksimidi	Iprodion, procimidon, vinklozolin, kaptan, kaptafol, folpet
Ditiokarbamati	Ferbam, tiram, ciram, mankozeb, maneb, propineb, cineb
Anorganski fungicidi	Sumpor, bakreni spojevi, neorganski živini spojevi
Morfolini	Karbamorf, aldimorf, tridemorf
Pirimidini	Bupirimat, ciprodinil, fenarimol, pirimetanil
Antibiotski fungicidi	Griseofulvin, streptomicin, azoksistrobin, pikoksistrobin, krezoksim-metil
Dinitrofenoli	Binapakril, dinokap, dinoterbon, DNOC
Neklasificirani fungicidi	Furfural, metrafenon, benzamakril, piperalin, spiroksamin, 2-fenilfenol, karvon

Jedan od najstarijih pesticida fungicidnih svojstava je heksaklorbenzen, kojeg se, zbog njegovih fizikalno - kemijskih svojstava, najčešće svrstava u grupu kloriranih pesticida. Od organofosfornih spojeva, fungicidna svojstva imaju: fosetil, pirazofos, tolklofos-metil, triamifos, iprobenfos itd. Veliki broj karbamata po namjeni su također fungicidi: iprovalikarb, propamokarb, piraklostrobin itd.

BENZIMIDAZOLI

SVOJSTVA

U benzimidazole ubrajamo neke vrlo česte i poznate fungicide, poput benomila, karbendazima, tiofanat-metila, tiabendazola.

Pripadaju sistemičnim fungicidima, s protektivnim i kurativnim djelovanjem, djeluju na veliki broj fitopatogenih gljiva i imaju visok rizik za razvoj rezistentnosti.

Benzimidazoli uglavnom su bezbojni kristali, netopivi u vodi, dobro topivi u organskim otapalima. Zbog veoma niskoga napona para, ne isparavaju. Vrijeme poluraspada karbendazima u tlu je 6–12 mjeseci pa se ostaci u tlu mogu nalaziti i 3 godine nakon primjene. U vodi je vrijeme poluraspada 2–25 mjeseci u aerobnim i anaerobnim uvjetima.

PRIMJENA I OSTACI U HRANI

Benzimidazoli najviše se koriste za tretiranje sjemena, ali i za zaštitu plodova nakon berbe.

Karbendazim se koristi kao fungicid širokoga spektra na žitaricama, pamuku, grožđu, bananama, šećernoj repi, soji, povrću, gljivama itd. Također, nastaje i kao glavni metabolit nekih drugih fungicida, kao što su benomil i tiofanat-metil. Kako ima relativno dugo vrijeme poluraspada u tlu, moguće je bioakumuliranje u biljkama, preko kojih, zahvaljujući stabilnosti od nekoliko tjedana, ulazi dalje u prehrambeni lanac. Ograničenje za uporabu relativno je visok rizik pojave rezistencije pa je dobro miješati ga s drugim fungicidima (ne benzimidazolima).

OTROVNOST

Benzimidazoli se, prema dosadašnjim saznanjima, ne smatraju naročito toksičnim tvarima i predstavljaju vrlo nizak rizik za akutna trovanja, o kojima nema poznatih izvješća.

Otrovnost je vezana za disfunkciju staničnih mikrotubula, koje su uključene u neke vitalne funkcije, kao što je stanična dioba, koja se može inhibirati. Preko kože djeluju slabo i mogu izazvati nadražaj. Inhalacija ne dovodi do toksičnih pojava.

Rezultati mnogih studija na eksperimentalnim životinjama govore o mogućim reproduktivnim i tetratogenim učincima vezanim uz benomil i karbendazim.

Nema podataka o štetnim učincima na ljudsko zdravlje.

DITIOKARBAMATI

SVOJSTVA

Ditiokarbamati su se kao prvi organski fungicidi pojavili tijekom 1930., kao zamjena za skuplje bakrene preparate. Prema kemijskoj strukturi, to su kelati karbaminskih kiselina s metalima:

ciram, cineb, propineb	- sadrže cink
maneb	- sadrži mangan
mankozeb	- sadrži mangan i cink
ferbam	- sadrži željezo

Nekoliko je različitih podskupina ditiokarbamata: dimetilditiokarbamati (ferbam, ciram), etilenbisditiokarbamati (maneb, mankozeb, cineb), metilditiokarbamati (metam-natrij) i disulfidi (tetrametil- i tetraetiltiuram disulfid).

Općenito su kristali slabo topivi u vodi i nešto bolje u organskim otapalima. Najčešće primjenjivan ditiokarbamat je cineb, bijeli do svijetložuti kristal, dobro topiv u piridinu, a slabo u vodi, alkalijama i kiselinama. Nestabilan je u prisustvu vlage, svjetla i topline (raspada se do elementarnoga cinka).

Djelovanje ditiokarbamata uglavnom je kontaktno i protektivno. Nisu sistemici, ali se često s njima kombiniraju, zbog učinkovitije zaštite.

PRIMJENA I OSTACI U HRANI

Ditiokarbamati su fungicidi širokoga spektra djelovanja, a kod primjene nije uočena pojava rezistencije. Koriste se intenzivno protiv gljivičnih oboljenja voćaka, vinove loze, žitarica, uljarica, duhana. Učinkoviti su protiv plamenjače vinove loze i fitoftore krumpira. Neki se, poput tirama, koriste u zaštiti sjemena. Etilenbisditiokarbamati se koriste kao protektivni fungicidi, učinkoviti protiv velikoga broja lisnih bolesti. Nešto su izraženije stabilnosti od metil- i dimetilditiokarbamata pa se koriste i za dezinfekciju zemljišta.

Ditiokarbamati su zajedno s još nekim fungicidima najčešće pronalaženi ostaci pesticida u hrani, naročito voću.

OTROVNOST

Prema stupnju otrovnosti, ditiokarbamati su netoksični do umjereno toksični spojevi. Trovanja ljudi nisu zabilježena, a nije poznata ni letalna doza za čovjeka.

Nadražuju kožu i sluznicu, a neki i organe za disanje (maneb). Pri oralnom unosu, dovode do gastrointestinalnih poremećaja. Zbog preosjetljivosti na ditiokarbamate, može doći i do hemolitičke anemije. Velike doze dovode do poremećaja živčanoga sustava (uznemirenost, vrtoglavica), a smrt nastaje zbog paralize disanja.

Metabolizam ditiokarbamata nije dovoljno poznat. Poznat je mehanizam antitireoidnog učinka, mehanizam teratogenosti i karcinogenosti te slabije mutagenosti. Antitireoidni učinak očituje se u redukciji vezanja joda u štitnoj žlijezdi, što prati reverzibilna hiperplazija žlijezde.

Teratogeni učinci vezani su uz etilenbisditiokarbamate, odnosno etilentioureju, kao njihov biotransformacijski produkt. Karcinogeni se učinak očituje, također, u štitnoj žlijezdi, ali i u drugim tkivima.

Pri trovanju oralnim putem, potrebno je isprati želudac i provoditi simptomatsku terapiju.

FTALIMIDI

SVOJSTVA

Najznačajniji ftalimidi fungicidnoga karaktera su: kaptafol, kaptan i folpet. Ti su spojevi, u prometu od sredine prošloga stoljeća (kaptafol od 1961.), dopunili organske fungicide i utjecali na smanjenu uporabu bisditiokarbamata.

Sva tri spoja su bijele, kristalne tvari, praktički netopive u vodi, ali i u mnogim organskim otapalima. Kaptan je topiv u kloroformu, folpet u etanolu i petroleteru, a kaptafol u ksilenu. Slabo su hlapivi, u suhome stanju stabilni su na svjetlosti i toplini, ali vodene smjese brzo se razlažu na 100^0C ili u alkalnome mediju. Djeluju kontaktno i protektivno, nisu sistemici, ali se često kombiniraju sa sistemičnim fungicidima, zbog postizanja veće učinkovitosti.

PRIMJENA I OSTACI U HRANI

Ftalimidi su fungicidi širokoga spektra djelovanja. Primjenjuju se uspješno u voćarstvu i vinogradarstvu, gdje suzbijaju neke od najštetnijih bolesti (botritis, čađava krastavost, plamenjača, hrđa). Kaptafol se koristi za kontrolu gljivičnih oboljenja lubenica, rajčica, krumpira, kao i za zaštitu voćaka. Kaptan se smatra jednim od najučinkovitijih sredstava za zaštitu jabuka i krušaka tijekom uskladištenja. Perzistentan je na površini kroz relativno dugi period. Zbog niske topivosti u vodi, ostatke je samo djelomično moguće ukloniti s površine pranjem. Kuhanje i drugi prerađivački postupci dovode do brze razgradnje. Zajedno s kaptafolom, koristi se i za dezinfekciju sjemena i zemljišta. Ftalimidi se smatraju spojevima malenoga rizika za pojavu rezistencije.

OTROVNOST

Prema akutnoj otrovnosti, sva tri navedena spoja pripadaju skupini slabih otrova s LD_{50} (oralno) za štakora većim od 4000 mg/kg. Poremećaji koje izazivaju svode se na iritaciju kože i sluznice oka i dišnih puteva. Pri oralnom unosu, moguće su probavne smetnje. Moguća se terapija provodi simptomatski. Postoje dokazi o teratogenim i mutagenim učincima kaptana.

HERBICIDI

Herbicidi su tvari koje se koriste za suzbijanje i uništavanje nepoželjnih biljnih vrsta zbog zaštite s nekom namjerom uzgajanoga bilja. Suzbijanje korova staro je koliko i sam uzgoj biljaka i opet, unatoč tome, gubici prouzročeni infestacijom mogu biti vrlo visoki (20 – 40%). Suzbijanje korova predstavlja glavni trošak pri proizvodnji hrane. Smanjenje prinosa izazivaju i neposredni štetni kemijski učinci korova i kompeticija s korisnim biljkama za vodu iz tla, hranjive tvari i svjetlo.

Ulogu raznih alata i životinja, korištenih za okopavanje, plijevljenje, oranje i slične radnje, kojima je čovjek od davnine pokušavao spriječiti širenje korova, u novije vrijeme intenzivno dopunjavaju kemikalije.

Prve sinteze herbicida pojavile su se početkom II. svjetskoga rata u Engleskoj i Americi. Otkriveni su derivati fenoksi karbonskih kiselina, jeftini, jednostavni za proizvodnju i učinkoviti protiv mnogih širokolisnih korova.

Uslijedila su otkrića mnogih drugih spojeva slične namjene pa se može reći da su herbicidi svakako najraznovrsnija ili barem jedna od najraznovrsnijih skupina pesticida uopće (Tablica 6.).

Tako raznolika skupina spojeva razlikuje se i po svojim fizikalno-kemijskim svojstvima i po mehanizmima djelovanja na biljni svijet, a i na više organizme.

Hlapivost je jedno od važnih fizikalno-kemijskih svojstava. Većina herbicida slabo je hlapivo, što im omogućuje zadržavanje na tretiranim površinama. Najhlapiviji su spojevi iz grupa dinitroanilina, tiokarbamata, benzonitrila. dok su najmanje hlapivi triazoli, dipiridili, triazolopirimidini. Topivost u vodi također je jedna od važnih osobina, usko povezana sa sposob-

Tablica 6. *Podskupine herbicida*

Podskupina	Predstavnici
Karboksilne kiseline	Klopiralid, pikloram, triklopir
Fenoksi karboksilne kiseline	2,4-D, MCPA, MCPB, diklorprop
Triazini	Atrazin, simazin
Cikloheksandioni	Kletodim, setoksidim
Fenil-pirazolini	Pinoksaden
Imidazolinoni	Amazapir, imazamoks
Sulfonil ureje	Klorsulfuron, metsulfuron, triamsulfuron
Triazolpirimidini	Florasulam
Dinitroanilini	Trifluralin, etalfluralin
Benzojeva kiselina	Dikamba, klopiralid
Fenil karbamati	Desmedifam, fenmedifam
Triazinoni	Metribuzin, pirazon, metamitron
Uracili	Bromacil
Benzotiazoli	Bentazon
Nitrili	Bromoksinil, diklobenil
Derivati ureje	Diuron, linuron
Tiokarbamati	Trialat, EPTC, cikloat, vernolat
Triazoli	Amitrol
Kloracetanilidi	Metolaklor, propizamid, alaklor
Bipiridili	Parakvat, dikvat
Benzofuranil alkilsulfonati	Etofumesat
Inhibitori sinteze aminokiselina	glifosat
Difenil eteri	Oksifluorfen, acifluorfen

nošću apsorpcije, pokretljivosti u biljci i u tlu, perzistentnosti i toksičnosti. Većina herbicida je slabo topljiva, najtopljiviji su iz grupa dipiridila, triazola i fosfornih herbicida, a najmanje su topljivi dinitroanilini, difenileteri, benzonitrili.

Prema djelovanju, razlikujemo sistemične herbicide i one s kontaktnim djelovanjem. Mogu biti totalni (neselektivni) ili, pak, selektivni, djelujući samo na određene biljne vrste.

Tijekom zadnjih desetaka godina opada potrošnja insekticida, upotreba fungicida prilično je konstantna, ali proizvodnja herbicida je u stalnome porastu.

TRIAZINI

SVOJSTVA

Triazini su u prometu od 1956., a u svijetu je registrirano oko 15 triazinskih spojeva herbicidnoga karaktera. Najpoznatiji su: atrazin, simazin, ametrin, aziprotin, cianazin i terbutrin. Srodni su im triazolni i triazinonski herbicidi.

Triazini su selektivni herbicidi, međutim, u većim dozama mogu djelovati kao totalni neselektivni herbicidi.

Atrazin je bezbojna kristalna tvar, stabilan je u slabo kiseloj, alkalnoj i neutralnoj sredini, blago osjetljiv na svjetlo i visoke temperature. Postojane je rezidualne aktivnosti, izrazito perzistentan u tlu. Poluvrijeme raspada u zemlji je oko 4 dana, ali u suhoj zemlji može doseći i 1 godinu. Umjereno je topiv u vodi. Bioakumulacija i hlapivost atrazina nisu značajni. Slične karakteristike ima i simazin, ali je nešto manje perzistentan od atrazina.

PRIMJENA I OSTACI U HRANI

Triazini se upotrebljavaju za suzbijanje širokolisnih i uskolisnih korova pri proizvodnji kukuruza, suncokreta, pamuka, soje i raznoga povrća. Djeluju sistemično, na način da zaustavljaju fotosintezu, čime prouzročuju smrt biljke. Učestala primjena na velikim površinama i u većim dozama dovela je do pojave rezistencije nekih korova te do akumuliranja u tlu i vodama pa se danas postupno napuštaju, zabranjuje se njihova upotreba i traže bolja rješenja za njihovu zamjenu. Zbog ispirljivosti i erozivne redistribucije ostataka, od 1993.

nije dopuštena primjena atrazina i simazina u voćnjacima, vinogradima i na nepoljoprivrednim površinama. Zahvaljujući najviše činjenici da se obično primjenjuju dugo prije žetve ili berbe, u hrani se ostaci triazina, kao i drugih herbicida, ne nalaze često, naročito ne u količinama koje bi bile značajne.

OTROVNOST

Triazini pripadaju malo otrovnim pesticidima (oralna LD_{50} za štakora > 1000mg/kg). Atrazin pokazuje neuro-muskularnu toksičnost pri višim dozama, prouzročujući kod eksperimentalnih životinja poremećaj koordinacije, paralizu udova, respiratorne smetnje i hipotermiju. Atrazin in vivo može prijeći u N-nitrozoatrazin, koji je karcinogen i mutagen. Prema IARC (International Agency for Research on Cancer) klasifikaciji, svrstan je u 2B grupu, kao mogući humani karcinogen, s ograničenim dokazima na eksperimentalnim životinjama. Dokazana je embriotoksičnost, ali ne i teratogenost kod štakora i zečeva. Također, ne postoje dokazi za mutagenost.

Do apsorpcije može doći iz probavnoga trakta, kroz kožu i inhalacijom. Izloženost atrazinu može prouzročiti mučninu i vrtoglavicu, iritaciju kože, očiju i gornjih dišnih puteva. Moguće su i alergijske reakcije. Terapija je simptomatska.

Simazin ne iritira ni kožu ni oči. Izaziva poremećaje u funkcioniranju tiamina i riboflavina, što se očituje u poremećajima hodanja, grčevima, paralizi, diareji, usporenome disanju. Nisu poznati slučajevi trovanja ljudi ingestijom simazina. Nije teratogen, ne izaziva reproduktivne učinke kod čovjeka, vjerojatno nije ni mutagen, a karcinogeni status nije posve određen.

FENOKSI KARBONSKE KISELINE

SVOJSTVA

Fenoksi karboksilne kiseline u formulacijama se uglavnom pojavljuju u obliku soli (amino soli, natrijeve soli) ili estera (izopropil ester), zbog jednostavnijega rukovanja. U obliku soli topive su u vodi i hlapive. Posebno su topive amino soli, kod kojih postoji opasnost od ispiranja u podzemne vode. U tlu nisu perzistentni pa se unutar nekoliko tjedana do 3 mjeseca potpuno razgrade.

2,4-D (diklor fenoksi octena kiselina) selektivni je, sistemični herbicid, koji je stekao lošu reputaciju kao Agent Orange (50% 2,4-D), intenzivno korišten u svrhu defolijacije u Vijetnamu 60-tih godina prošloga stoljeća, za vrijeme intervencije SAD-a. Dramatični učinci Agent Oranga bili su, međutim, povezani s TCDD-om (tetrakloro dibenz dioksinom), pratećim kontaminantom druge komponente preparata, 2,4,5-T (triklor fenoksi octene kiseline).

2,4-D je bijeli prah, lakoga fenolnoga mirisa, topiv u vodenim alkalnim otopinama i alkoholu.

2,4,5-T dolazi u obliku bezbojnih kristala,, slabo je topiv u vodi, ali, u obliku alkalnih i amino soli, topivost u vodi se povećava. Esteri su topivi u uljima, nisu topivi u vodi pa su i postojaniji u okolišu. 2,4,5-T stabilan je u vodenoj otopini pri pH 5-9. Pri visokim temperaturama djelovanje alkalija na 2,4,5-triklorfenol (u postupku proizvodnje 2,4,5-T), može dovesti do nastanka TCDD-a. Nemoguće je proizvesti 2,4,5-T bez kontaminacije dioksinom, što je bio glavni razlog zabrane korištenja 2,4,5-T.

PRIMJENA I OSTACI U HRANI

Derivati fenoksikarbonskih kiselina jeftina su i, bez obzira na dugogodišnju uporabu, još uvijek značajna skupina herbicida, učinkovita u suzbijanju jednogodišnjih i višegodišnjih širokolisnih korova. Nazivaju se još i hormonskim herbicidima, jer im je djelovanje slično biljnim hormonima. Mijenjaju propusnost staničnih membrana i prouzročuju promjene u metabolizmu nukleinskih kiselina. Niske koncentracije stimuliraju aktivnost RNK polimeraze, zbog čega dolazi do povećane biosinteze RNK i DNK i proteina, a to, pak, dovodi do nekontrolirane diobe stanica, kao i destrukcije staničnih tkiva. Visoke koncentracije, nasuprot tome, inhibiraju diobu stanica

i rast. Izraziti su sistemici, biljka ih usvaja preko lista i preko korijena. Glavno područje primjene su strne žitarice, kukuruz te livade i pašnjaci, a derivati propionske kiseline koriste se i u voćnjacima i povtrnjacima.

OTROVNOST

Pod eksperimentalnim uvjetima, oralna, dermalna i kumulativna toksičnost fenoksi kiselina je umjerena (LD_{50} za štakora je 375mg/kg). Jaki su iritans kože, očiju i gornjih dišnih putova. Brzo se urinom izlučuju iz organizma, prisutni su u gotovo svim organima s nešto višom koncentracijom u bubrezima. Kod eksperimentalnih životinja primjećeni su brojni štetni učinci, poput degenerativnih promjena u jetri, bubregu i tiroidnoj žlijezdi. Postoje sumnje na mutagenu aktivnost, kao i embriotoksične i teratogene učinke. Akutna trovanja manifestiraju se glavoboljom, vrtoglavicom, mučninom, povišenom temperaturom, diarejom, leukocitozom, cijanozom. Kronična izloženost izaziva glavobolju, mučninu, povraćanje, srčane aritmije, upale dišnih puteva, dermatitis. Što se karcinogenosti tiče, 2,4-D je svrstan u 2B grupu, mogućih humanih karcinogena (ograničeni i nedostatni dokazi i kod čovjeka i kod životinja). Moguća prisutnost TCDD-a u formulacijama u kojima su zajedno 2,4-D i 2,4,5-T, predstavlja dodatnu opasnost i glavni je uzrok zabrane korištenja 2,4,5-T.

Zanimljivo je da mijenjaju kemijski sastav nekih korova, odnosno povećavaju sadržaj alkohola, nitrata ili cijanida. Tako u velebilju i bunici povećavaju sadržaj atropina, a u konopljuši sadržaj nitrata.

STRATEGIJA SMANJENJA RIZIKA

Govoreći o pesticidima uopće, o nužnosti njihove upotrebe, o zaštiti hrane u tijeku proizvodnje i nakon berbe, o sprječavanju širenja bolesti, poput malarije, tifusa, govoreći o velikoj pomoći koju pesticidi pružaju čovjeku u borbi protiv najrazličitijih štetočina, ne smije se nikako smetnuti s uma da se ipak i unatoč svemu, govori o otrovima. Pesticidi nisu bezopasni i u svačijem je interesu svesti rizik koji predstavljaju za čovjeka i okoliš na najmanju moguću mjeru.

Poznato je da se procesuiranjem hrane može dodatno smanjiti udio ostataka pesticida u hrani, kao što se to donekle može i nekim mehaničkim postupcima, poput guljenja kore kod nekih vrsta voća i povrća, pranja, otklanjanja vanjskih listova kod salate i kupusnjača i sl.

Uvjeti pod kojima neke kulture rastu, uvelike utječu na smanjenje upotrebe pesticida pa tako npr. povrće u plasteniku zahtijeva vrlo malo ili ništa sredstava za zaštitu bilja. Klimatski uvjeti, vrsta i broj nametnika u određenoj godini također značajno utječu na intenzitet primjene pesticida.

Razvoj biopesticida (2001. na tržištu je registrirano 195 aktivnih sastojaka u 780 različitih proizvoda), bez obzira što neće u potpunosti zamijeniti kemijska sredstva, sigurno će dovesti do smanjenja njihove proizvodnje.

Ekološki prihvatljiv pristup zaštiti bilja tzv. je integrirana zaštita (Integrated Pest Management), koja podrazumijeva racionalnu primjenu različitih mjera, pomoću kojih se uporaba kemijskih pesticida ograničava na strogi minimum, neophodan da se razina štetnika održi na razini ispod one koja izaziva ekonomski neprihvatljivu štetu ili gubitak.

Integrirana se zaštita temelji na kombinaciji četiri glavne metode, kojima je zajednički cilj smanjenje izloženosti kemijskim sredstvima:

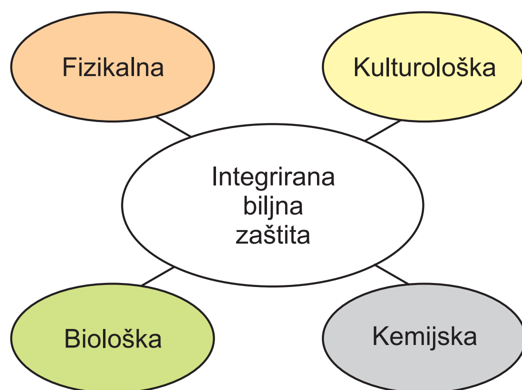
1. metoda fizičke kontrole (mreže protiv muha i ptica i sl.)
2. metoda kulturološke kontrole (higijenske mjere)
3. metoda biološke kontrole (korištenje prirodnih neprijatelja)
4. metoda kemijske kontrole (primjena pesticida, ali uz minimalan rizik za neciljane organizme)

Prvi korak u integriranoj zaštiti procjena je trenutka u kojem je zaštita potrebna, jer ne znači svaka pojava nekoga štetnika istovremeno i bezuvjetno nužnost trenutne intervencije. Presudan je trenutak u kojem prisustvo štetnika postane ekonomska prijetnja.

Drugi je korak monitoring i identifikacija štetnika. Mnogi organizmi mogu u datim uvjetima biti i korisni i dobrodošli, stoga promatranje onemogućuje upotrebu pesticida kad za to stvarno nema potrebe.

Preventivne mjere, kao što su rotacija različitih kultura, izbor rezistentnih vrsta i sl., također smanjuju potrebu za upotrebom pesticida.

Konačno, kad se procijeni da je uporaba pesticida nužna, bitno je ići postupno, početi s primjenom najbezopasnijih, najspecifičnijih spojeva, onih s najužim spektrom djelovanja.



Slika 3. *– Integrirana biljna zaštita*

Iz svega nabrojenoga, vidljivo je da postoje brojni načini kojima se može smanjiti rizik kojeg sa sobom nosi uporaba pesticida.

Ipak, za sigurnost hrane općenito, najznačajnije su sljedeće aktivnosti:

- uspostavljanje strogih kriterija za proizvodnju i stavljanje pesticida u promet
- uspostavljanje najviše dopuštenih količina ostataka pesticida u hrani (MDK)
- organiziranje pregleda hrane zbog otkrivanja upotrebe nedopuštenih pesticida ili nedopuštenih količina (monitoring).

ZAKONSKA REGULATIVA

Zakonska regulativa koja se odnosi na pesticide, može se podijeliti na dva dijela:

1. dio koji se odnosi na registraciju (dopuštenje za stavljanje u promet i uporabu)
2. dio koji se odnosi na regulaciju maksimalno dopuštenih količina ostataka pesticida u hrani

Hrvatski zakoni na tome su području u potpunosti usuglašeni s europskim propisima.

Zakon o sredstvima za zaštitu bilja (NN 70/05), hrvatska inačica Council Directive 91/414/EEC od 15. srpnja 1991., temeljni je dokument za čitavo područje pesticida. Iz navedenoga zakona proizlazi čitav niz podzakonskih akata, od kojih su navedeni samo neki:

Pravilnik o maksimalnim razinama ostataka pesticida u i na hrani i hrani za životinje biljnoga i životinjskoga podrijetla (NN 148/08)

Pravilnik o metodama uzorkovanja za provedbu službene kontrole ostataka pesticida u i na proizvodima biljnoga i životinjskoga podrijetla (NN 77/08)

Pravilnik o dokumentaciji za ocjenu aktivnih tvari sredstava za zaštitu bilja u RH (NN 53/06)

Pravilnik o dokumentaciji za ocjenu i registraciju sredstava za zaštitu bilja (NN 59/06)

Pravilnik o označavanju sredstava za zaštitu bilja (NN 11/07)

Pravilnik o jedinstvenim načelima za ocjenjivanje i registraciju sredstava za zaštitu bilja (NN 116/06 i 80/07)

Pravilnik o postupku registracije sredstava za zaštitu bilja (NN 57/07 i 119/09)

Pravilnik o uputama kojih su se obvezni pridržavati korisnici sredstava za zaštitu bilja te uvjetima kojima moraju udovoljavati (NN 135/08)

Pravilnik o uvjetima i načinu stavljanja u promet sredstava za zaštitu bilja (NN 90/04 i 150/04)

Direktivom 91/414* uspostavljena je tzv. Pozitivna lista (Aneks I), koja sadrži popis aktivnih tvari koje se smiju koristiti u EU i za koje je utvrđeno da ne predstavljaju neprihvatljiv rizik za ljude i okoliš.

Niti jedno sredstvo za zaštitu bilja ne može biti registrirano u EU dok se znanstveno ne utvrdi da:

- nema štetne učinke na potrošače, farmere ili pasivne promatrače
- ne prouzročuje nepovoljne učinke na okoliš
- posjeduje dostatnu učinkovitost prema ciljanim štetočinama

Prije donošenja odluke o uključenju neke aktivne tvari na Pozitivnu listu, proizvođač mora pripremiti kompletan paket podataka (dossier), koji sadrži:

- opis fizikalno-kemijskih svojstava
- stupanj učinkovitosti
- procjenu rizika za svaki mogući učinak na radnike u proizvodnji, potrošače, okoliš i neciljane organizme

* Direktiva 91/414/EEC povlači se i zamjenjuje s Regulation (EC) No 1107/2009 kroz sljedeće dvije godine.

Takav se paket daje nekoj od zemalja članica EU na evaluaciju (zemlja „rapporteur"), a izvještaj o evaluaciji predaje se na uvid Europskoj agenciji za hranu (EFSA), koja, nakon opsežne rasprave eksperata, konačno preporučuje Europskoj komisiji je li uključenje na pozitivnu listu prihvatljivo ili ne.

Očito je, dakle, da se pesticidi ne stavljaju na tržište i ne koriste bez opsežnih i dugotrajnih prethodnih istraživanja usporedivih s postupcima za registraciju lijekova. Međutim, jednako je tako jasno da, unatoč velikome oprezu, dio primjenjenoga sredstva može (ali ne mora uvijek) i zaostati na hrani. Taj maleni dio, koji se izražava u miligramima po kilogramu proizvoda u kojem je prisutan (milijuntni dio), nazivamo ostatkom pesticida. Maksimalna razina ostataka pesticida (MDK) najviša je dopuštena koncentracija pesticida izražena u mg/kg uzorka, u ili na hrani, uspostavljena na temelju dobre poljoprivredne prakse i najmanje potrebne izloženosti potrošača, u svrhu zaštite osjetljive populacije potrošača.

MDK vrijednosti nisu uspostavljene kao toksikološke granice, već su izvedene iz opsežnih ispitivanja svojstava aktivnih tvari i ponašanja njihovih ostataka na tretiranim proizvodima.

Toksikološke sigurnosne granice izražene su pojmovima akutna referentna doza (ARfD) i prihvatljivi dnevni unos (ADI), koji predstavljaju količinu pesticida koja može biti konzumirana u kratkome vremenu ili kroz cijeli život bez rizika za zdravlje. MDK vrijednosti daleko su ispod sigurnosnih granica i prisutnost nekog ostatka u hrani, iznad MDK vrijednosti, ne znači nužno opasnost za zdravlje.

Neophodan preduvjet za uspostavu MDK vrijednosti je provedba procjene rizika, s ciljem osiguranja sigurnosti potrošača.

Proces stvaranja jedinstvenih propisa o MDK vrijednostima u Europskoj uniji započeo je još 1976. objavljivanjem Direktive 76/895/EEC za voće i povrće. Slijedile su dvije Direktive iz 1986. (za žitarice i animalne namirnice) te iz 1990. za pro-

izvode biljnoga podrijetla. EU MDK vrijednosti obuhvaćale su oko 250 pesticida, dok je oko 850 pesticida bilo predmet nacionalnih regulativa. Bila je to prilično složena i kaotična situacija. Za neke su pesticide bile uspostavljene vrijednosti na razini EU, dok su za druge vrijedili propisi pojedinačnih zemalja članica, a za treće MDK nije niti bio uspostavljen. Za međunarodnu trgovinu, deseci nacionalnih propisa o maksimalnim dopuštenim količinama predstavljali su konfuziju, a kod potrošača izazivali su zabrinutost oko sigurnosti hrane. Hrana s nedopuštenom količinom pesticida u jednoj državi mogla je biti prihvatljiva u drugoj i obrnuto. Bilo je jasno da je harmonizacija propisa nužna i zbog zaštite potrošača i zbog omogućavanja slobodnijega protoka roba.

Okvir novoga europskoga propisa o najviše dopuštenim količinama ostataka pesticida u hrani objavljen je 2005., kao Regulation (EC)No 396/2005, a sadržavao je: temeljne odredbe vezane uz MDK vrijednosti, propise vezane uz službene kontrole i izvješća, hitne mjere, uvozne tolerance i sl. Potpuno primjenjiv dokument postao je 1. rujna 2008., nakon što su dovršeni i objavljeni aneksi s MDK vrijednostima, koje su jedinstvene i obvezujuće za sve zemlje članice EU.

Aneksi ili prilozi u hrvatskoj verziji propisa, kojih ima 7, obuhvaćaju sljedeće podatke:

Aneks I. - lista proizvoda na koje se MDK odnosi (315 proizvoda u 10 glavnih grupa)

190 proizvoda je iz prijašnjih direktiva, a 125 proizvoda je novih

Aneks II. - lista konačnih europskih MDK vrijednosti (45 000), onih koje su bile dio 4 EU direktive prije rujna 2008., za pesticide uključene na pozitivnu listu Direktive 91/414

Aneks III. - lista privremenih MDK vrijednosti koje se uspostavljaju u sljedećim slučajevima:

- kad nacionalne vrijednosti nisu usklađene na EU razini
- za med i biljne infuzije
- u slučajevima kad dođe do iznenadne kontaminacije pesticidima
- ako se u Aneksu I. pojavi novi proizvod, za koji neka od zemalja članica traži dodatne podatke o procjeni rizika

Aneks III. dijeli se u dva dijela:

Aneks III.A - aktivne tvari koje čekaju odluku o uključenju na pozitivnu listu Direktive 91/414

- uvozne (nacionalne) MDK za neuključene aktivne tvari

Aneks III.B - privremene MDK za aktivne tvari usklađene na EU razini, ali u ili na novim proizvodima (kava, biljni čajevi sušeni začini, med)

Aneks IV. - aktivne tvari za koje nije potrebno uspostaviti MDK vrijednost (riblje ulje, ekstrakt češnjaka i sl.)

Aneks V. - za sve pesticide koji nisu obuhvaćeni nekim od aneksa uvodi se jedinstvena MDK vrijednost od 0,01mg/kg, s iznimkom pesticida navedenih u aneksu V., za koje su te vrijednosti različite od 0,01mg/kg

Aneks VI. - konverzijski faktori za procesuiranu hranu

Aneks VII. - popis pesticida koji se koriste kao fumiganti i za koje su u zemljama članicama dopuštena prekoračenja pri određenim kombinacijama aktivna tvar/proizvod, uz uvjet da proizvod nije namijenjen neposrednoj konzumaciji, odnosno da se kontrolom prije konzumacije utvrdi jesu li vrijednosti ostataka pale do dopuštenih koncentracija

Propisom su pokriveni svi pesticidi koji se koriste ili su se koristili u Europi i izvan nje (oko 1100 pesticida). Ako neki pesticid nije uključen ni u jedan od aneksa, granica određivanja nekom od priznatih metoda uzima se kao maksimalno dopuštena količina njegovoga ostatka (0,01mg/kg).

Već krajem 2008. u Hrvatskoj je objavljen Pravilnik o maksimalnim razinama ostataka pesticida u i na hrani i hrani za životinje biljnoga i životinjskoga podrijetla (Narodne novine 148/2008), potpuno usuglašen s Regulation (EC) 396/2005.

MONITORING

U svrhu kontrole poštivanja postojećih propisa, Europska komisija organizira i koordinira višegodišnji program praćenja ostataka pesticida u hrani (monitoring), jedinstven i obvezan za sve zemlje članice, koje, pored toga zajedničkoga, provode i vlastite nacionalne programe monitoringa.

Godišnje izvješće o rezultatima EU monitoringa priprema EFSA, koja mora pokušati dati objašnjenja za moguća prekoračenja MDK vrijednosti, kao i procjenu akutnoga i kroničnoga rizika za zdravlje potrošača od ostataka pesticida.

Nacionalni program monitoringa ostataka pesticida u Republici Hrvatskoj priprema i koordinira Ministarstvo poljoprivrede, ribarstva i ruralnoga razvoja, a provodi se u suradnji s Ministarstvom zdravstva i socijalne skrbi, Hrvatskim zavodom za javno zdravstvo i Hrvatskom agencijom za hranu.

Program RH monitoringa započeo je u 2007. i obuhvatio je praćenje ostataka pesticida u 7 proizvoda, za tu godinu predloženih u okviru zajedničkoga koordiniranoga programa monitoringa u EU. Obuhvaćeni su bili: salata, rajčica, breskva, jabuka, riža, zelje i luk. Od proizvoda važnih za prehranu domaćega stanovništva, izabran je krumpir i pridodan navedenim proizvodima, također i naranča, zbog postojećih indikacija o mogućoj prisutnosti ostataka. Od 112 pregledanih uzoraka, uzorkovanih na tržnicama i u trgovinama nekoliko hrvatskih gradova, njih 78 nije sadržavalo ostatke pesticida, u 26 uzoraka nađeni su ostaci pesticida ispod MDK vrijednosti, a u 8 uzoraka nađeni su ostaci pesticida u nedopuštenim količinama (7%).

Za 2008. pregled je opet obuhvaćao proizvode s popisa EU koordiniranoga monitoringa: grah, mrkva, krastavci, naranče ili mandarine, kruške, krumpir, riža i špinat. Tome su dodani kruh, jabuka i tjestenina, važni za domaću prehranu, salata, zbog postojećih indikacija o mogućoj prisutnosti ostataka, te paprika i breskva.

Od 246 analiziranih uzoraka, njih 11 (4%) sadržavalo je ostatke u koncentraciji većoj od dopuštene, što je slično prosjeku u državama EU (2.3% prekoračenja u zajedničkom europskom monitoringu za 2007.)

Za 2009. predviđen je daljnji porast broja uzoraka u programu monitoringa. Analizirana su 292 uzorka:

- patlidžani, banane, cvjetača, stolno grožđe, sok od naranče, grašak, paprika i pšenica (prema zajedničkom EU monitoringu)
- krumpir, jagoda, rajčica (važni za prehranu domaćeg stanovništva)
- salata, naranča, jabuka (prema indikacijama iz prošlih monitoringa)

Većina uzoraka, odnosno njih 206 (70,5%) nije sadržavalo ostatke pesticida, kod 80 uzoraka ostaci su bili prisutni u dopuštenim koncentracijama, a 6 uzoraka (2,05%) sadržavalo je ostatke pesticida u koncentracijama većim od najviše dopuštenih.

Glavni razlozi zbog kojih dolazi do prekoračenja MDK vrijednosti uglavnom su kršenja dobre poljoprivredne prakse (GAP = good agricultural practice), odnosno nepoštivanje karence (vrijeme koje mora proći od zadnjega tretiranja neke kulture do berbe) ili propisane količine primjenjenoga sredstva. Upravo stalni nadzor i kontrola ostataka doveli su do sve opreznijega pristupa u primjeni GAP-a i rezultirali sve manjim brojem prekoračenja MDK vrijednosti.

U EU uspostavljen je i sustav brzoga uzbunjivanja za hranu i hranu za životinje (Rapid Alert System for Food and Feed - RASFF), zahvaljujući kojem se informacija o otkrivenome slučaju ozbiljnijega prekoračenja MDK vrijednosti prosljeđuje svim zemljama članicama. Hrvatska je uključena u RASFF.

Kako pesticidi čine izrazito heterogenu skupinu kemijskih spojeva najrazličitijih fizikalno kemijskih i drugih svojstava,

jasno je da ne postoji jedinstvena, univerzalna metoda ili tehnika kojom se njihovi ostaci u hrani mogu odrediti.

Postojanje zajedničkih elemenata, kao što je slična kemijska struktura (klorirani spojevi, organofosforni spojevi), ima veliki značaj u izboru i primjeni analitičkih tehnika za određivanje ostataka u hrani.

Dominantnu ulogu u analitici pesticida imaju kromatografske tehnike, naročito plinska kromatografija. Plinska kromatografija (gas liquid chromatography-GC) separacijska je tehnika u kojoj je mobilna faza plin, a stacionarna tekućina, nanesena na tankome sloju na inertni nosač unutar kromatografske kolone. Separacija komponenata temelji se na diferencijalnoj razdiobi između tih dviju faza. Detektori specifični za pojedine grupe spojeva, kao što je detektor na zahvat elektrona (electron capture detector), specifičan za halogene, ili plamenofotometrijski detektor, specifičan za fosforne i sumporne spojeve, uveliko su olakšali analizu navedenih grupa spojeva. Plinska kromatografija primjenjiva je za analizu hlapivih spojeva, što u praksi znači da se svaka tvar koja ključa ispod 350^{0} C, bez da se razgradi, može analizirati plinskom kromatografijom. Za razliku od plinske kromatografije, tekućinska kromatografija (mobilna faza tekuća) primjenjiva je na nehlapive, polarne i termolabilne tvari. Kromatografske tehnike pružaju velike mogućnosti razdvajanja pesticida u raznim uzorcima hrane, selektivne su i relativno brze. Danas se i plinska i tekućinska kromatografija koriste u sprezi s masenom spektrometrijom.

Kriteriji koji su od presudne važnosti pri odabiru analitičkih metoda za određivanje ostataka pesticida su sljedeće:

- mogućnost određivanja većega broja pesticida istom metodom
- primjenjivost metode na što veći broj kombinacija pesticid/hrana
- provjera i izvođenost u što većem broju laboratorija

Danas većina europskih laboratorija u analizi ostataka pesticida primjenjuje metode opisane u nekoliko europskih normi (EN 12393, EN 1528, EN 15637, EN 15662) ili njihove modifikacije. Norme većinom obuhvaćaju veliki broj pesticida (multi residue methods) i to u različitim vrstama uzoraka hrane, opisuju različite postupke ekstrakcije i pročišćavanja ekstrakata i uglavnom pretpostavljaju korištenje plinske ili tekućinske kromatografije, s ili bez masene spektrometrije.

Navedene norme prihvaćene su kao hrvatske norme.

LITERATURA

Barrie, L.A., D.Gregor, B. Hargrave (1992): Arctic contaminants: sources,occurances and pathways. Science Total Environment 122:1-74.

European Food Safety Authority: EFSA Scientific Report - Reasoned opinion of EFSA prepared by the Pesticide Unit on the 2007 Annual Report on Pesticide Residues. EFSA, Parma, 2009.

FAO/WHO: Joint FAO/WHO Meeting on Pesticide Residues-Evaluations 2006.WHO, Roma, 2007.

Ferrier, H., M. Nieuwekuisien, A. Bobis and P.Elliot (2002): Current knowledge and recent developments in consumer exposure of pesticides: A UK perspective. Food Additives and Contaminants 19, 837-852.

Glasnik zaštite bilja 1-2: Zadružna štampa, Zagreb, 2009.

Jones, D.A. (1999): Natural pesticides and the evolution of food plants. Pesticides Science 55, 634-636.

Kipčić, D. (1997.): Praćenje onečišćenja mesa i ribe kloriranim ugljikovodicima u Republici Hrvatskoj. Magistarski rad. Prirodoslovno-matematički fakultet, Zagreb.

Kipčić, D., I. Periša (2009.): Pesticidi u novom zakonskom ruhu. U Zbornik radova 33. stručnog skupa zdravstvenih ekologa, s međunarodnim sudjelovanjem. HZJZ i FDH, Poreč.

Macan, J., V.M. Varnai, R.Turk (2006.): Zdravstveni učinci piretrina i piretroida. Arhiv Higijene Rada i Toksikologije 57,237-243.

Pesticide Residue Committee : Annual Report of the PRC 2001. Pesticide Safety Directorate, York, 2002.

Ministarstvo poljoprivrede, ribarstva i ruralnog razvoja: Godišnje izvješće o provedbi nacionalnog programa praćenja ostataka pesticida u i na proizvodima biljnog podrijetla u 2008. MPRRR, Zagreb, 2009.

Pesticide Safety Directorate: Active substances in plant protection products currently approved in the UK and registrated by PSD. (2002). Available at www.pesticides.gov.uk

Pimental, D. (1992): Pesticides and world food supply. In : The Science of global change: the impact of human activities on the environment. American Chemical Society.

Renwick, A. (2002): Pesticide residue analysis and its relationship to hazard characterisation (ADI/ARfD) and intake estimations (NEDI/NESTI). Pest Menagement Science 58: 1073-1082.

Ripley,B.D., G.M.Ritcoy, C.R.Harris, M.A.De nomme and P.D.Brown (2001): Pyrethroid insecticide residues on vegetable crops. Pest Menagement Science 57: 683 687.

Soldatović, D.R. (1980.): Toksikologija pesticida s analitikom. Privredni pregled, Beograd.

Srebočan, V. (1993.): Veterinarska toksikologija. Medicinska naklada, Zagreb.

Stephenson, G.R., I.G. Ferris, P.T. Holland and M. Nordberg (2006): Glossary of terms relating to pesticides. Pure Applied Chemistry 78: 2075-2154.

WHO IPCS. Environmental Health Criteria 63- Organophosphorus Insecticides: A General Introduction. WHO, Geneva,1986.

WHO IPCS. Environmental Health Criteria 83-DDT and its Derivatives. WHO, Geneva, 1989.

WHO IPCS. Environmental Health Criteria 124-Lindane. WHO, Geneva, 1991.

WHO IPCS. Environmental Health Criteria 149- Carbendazim. WHO, Geneva,1993.

WHO IPCS. Environmental Health Criteria 153- Carbaryl. WHO, Geneva,1994.

WHO IPCS. Environmental Health Criteria 195- Hexachlorobenzene. WHO, Geneva,1997.

WHO IPCS. Environmental Health Criteria 198- Diazinon. WHO, Geneva,1998.

World Health Organisation. The WHO recommended classification of pesticides by hazard and guidelines to classification: 2004. WHO, Geneva, 2005.



TOKSIKANTI U NAMIRNICAMA, HRANI I VODI DOSPJELI ILI NASTALI TIJEKOM PROIZVODNJE, OBRADE ILI ČUVANJA

Bojan Šarkanj, dipl. ing.

Toksične tvari mogu na najrazličitije načine doći do potrošača, bilo da su prisutne u namirnicama od kojih se priprema hrana, u gotovoj hrani ili su tu dospjeli za vrijeme pripreme, obrade ili čuvanja hrane. Namirnice mogu same po sebi sadržavati određene toksikante koji su „prirodno" prisutni, kao posljedica uzgoja ili prirodne fermentacije (toksične tvari iz GM hrane, alkoholi, vazoaktivni amini, etil karbamat) ili koje se dodaju kako bismo poboljšali određene karakteristike hrane, bilo da je u pitanju trajnost, organoleptička kvaliteta ili sastav hrane. Pri tome se često zapostavlja nutritivna vrijednost te dovodi u pitanje zdravstvena ispravnost hrane. Neki toksikanti mogu nastati i preradom, odnosno obradom hrane i to najčešće termičkim procesima na visokim temperaturama, kod kojih dolazi do stvaranja cijele lepeze toksikanata (furan, akrilamid, produkti oksidacije masti i ulja, trans masne kiseline, kloropropanoli, PAH, aminokiselinski derivati, HAA). No, to nisu jedini načini nastanka toksikanata. Neki nastaju i metabolizmom hrane, kao npr. nitrozamini, koji, osim pripremom, mogu nastati nakon konzumacije hrane bogate nitritima i nitratima (salamureni proizvodi). Posebna su skupina nanočestice, koje su se tek nedavno počele koristiti, i predstavljaju nove izazove u sigurnosti hrane.

TOKSINI IZ GENETSKI MODIFICIRANE HRANE

Prema važećem hrvatskom Zakonu o genetski modificiranim organizmima, genetska modifikacija (GM) označava namjernu izmjenu nasljednoga genetskoga materijala organizma, na način drukčiji od prirodne rekombinacije i indukcije mutacija, odnosno uvođenje stranoga genetskoga materijala u genetski materijal organizma ili uklanjanje dijela genetskoga materijala organizma. Dok se genetski modificirani organizam (GMO) definira kao organizam, uz izuzetak ljudskih bića, u kojem je genetski materijal izmjenjen na način koji se ne pojavljuje prirodnim putem parenjem i/ili prirodnom

rekombinacijom. U današnje se vrijeme pridaje veliki značaj toksinima iz genetski modificirane hrane, iako nema znanstvenih dokaza o većoj toksičnosti GM hrane s obzirom na „običnu" hranu. Najviše strahova vezano uz genetski modificiranu hranu proizlazi iz neznanja o načinu njene proizvodnje te djelovanja modifikacije DNA i na hranu i na zdravlje čovjeka.

IZVORI U HRANI

Što zapravo može biti toksično u genetski modificiranoj (GM) hrani? Kao primjer se mogu navesti tvari koje se i prirodno nalaze u hrani, ali se, zbog genetske modifikacije, potencira njihova proizvodnja. Kao drugi način toksičnoga djelovanja, može se navesti sinteza novih proteina u GMO, koji vodi podrijetlo od donora gena, a koji može biti toksičan. Kako bi se to izbjeglo, donor gena ne smije biti producent toksina ili alergena. Može doći i do sinteze sasvim nove vrste proteina, koji se zatim mora detaljno istražiti (toksična djelovanja, sličnost strukture i aminokiselinske sekvence s poznatim toksičnim proteinima). Osim toga, mora se istražiti sličnost novih proteina sa fizikalnim ili biokemijskim karakteristikama tipičnih alergena. Izvori GMO u hrani mogu biti izravni i neizravni. Izravni izvori su GM biljke koje se koriste za ljudsku prehranu ili proizvodnju proizvoda i poluproizvoda koji su namijenjeni za ljudsku prehranu, ali se kao takve ne smiju koristiti u Hrvatskoj. Neizravni izvori GMO u hrani su životinje koje su hranjene GMO krmivom, zbog čega dio GM DNA može zaostati u iznutricama životinja. Prema uredbi o razini genetski modificiranih organizama u proizvodima, ispod koje proizvodi koji se stavljaju na tržište ne moraju biti označeni kao proizvodi koji sadrže genetski modificirane organizme, proizvodi se, koji sadrže tragove GMO u razini do 0,9% po pojedinome sastojku kod proizvoda koji se sastoje od više sastojaka, ne trebaju deklarirati kao proizvodi koji sadrže GMO.

ZDRAVSTVENI RIZICI

Od dolaska GM hrane na tržište, stalno se provode istraživanja moguće štetnosti takve hrane na životinjama. Sve studije koje su rađene prema međunarodno priznatim protokolima nisu pokazale nikakve štetne učinke. Životinje koje su hranjenje GM hranom nisu se razlikovale od kontrolne skupine koja nije hranjena GM hranom, u apsorpciji nutrijenata, zdravlju, fiziologiji i anatomiji, kvaliteti i količini mlijeka kod krava i broju snesenih jaja kod nesilica. Kod GM hrane postoji zabrinutost zbog primjene DNA biljnih virusa koji osiguravaju ekspresiju gena nakon implementacije u DNA stanicu domaćina. Skeptici smatraju da bi moglo doći do reaktivacije ostataka virusne DNA. Međutim, vjerojatnost takvoga događaja minimalna je, jer se svakodnevno hranom unose aktivni biljni virusi s inficiranim biljkama, a nepovoljni učinci na ljudski genom nisu uočeni. Nadalje, što se tiče pitanja što se događa s DNA iz GM hrane, ljudski organizam još ne razlikuje DNA iz „obične" i GM hrane pa je, shodno tome, jednako tretira. Nakon razgradnje, DNA se apsorbira u tankome crijevu i kao takva neće modificirati humanu DNA. Vrlo mala količina DNA može se ugraditi u crijevnu mikrofloru, ali to nema utjecaja na naše zdravlje, jer je riječ o minimalnim količinama. Tako je, primjerice, otkriveno prisustvo gena kloroplasta u crijevnom epitelu krava, mada to ne znači da će krave moći provoditi fotosintezu. To je zbog toga jer ne dolazi do ekspresija tih gena u stanicama domaćina zbog nedostatka odgovarajućih kofaktora i enzima. Štetnost GM hrane često je spominjana nakon objave rada Pusztaija i suradnika o utjecaju prehrane koja sadrži GM krumpir na tanka crijeva štakora. U navedenom istraživanju autor je radio s GM krumpirom, kod kojeg je eksprimirani produkt bio GNA (*Galanthus nivalis* aglutinin) lektin (koji je inače poznati gastrointestinalni toksin). Nakon provedenog istraživanja, autor je zaključio da genetska modifikacija krumpira izaziva oštećenja na tankome crijevu, a ne ekspresija lektina. Naknadni radovi demantirali su navedene rezultate i predloženo je postavljanje unificiranih metoda,

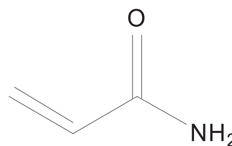
koje bi dale jednoznačne rezultate. U daljnjim međunarodno priznatim istraživanjima nije pronađen dokaz o većoj štetnosti GM hrane u odnosu na običnu hranu (prema EFSA-inom izvješću). To se može zahvaliti vrlo visokim standardima za procjenu rizika GM hrane prije stavljanja na tržište, koje je propisala EFSA.

STRATEGIJE SMANJENJA RIZIKA

Kao pouzdana strategija smanjenja rizika koristi se preventiva i stroga kontrola GM hrane, kao i njihovih proizvoda. Trenutno važeći zahtjevi za procjenu rizika GM biljaka prije autorizacije za područje EU (EFSA) ostavljaju jako malo prostora za komercijalizaciju i uzgoj „opasnih" kultura i pripravu hrane od istih. Na primjer, mora se dobro poznavati genetski kod biljke akceptora i donora gena, kao i svi produkti koji nastaju dodatkom željenoga gena. Ukoliko se u bilo kojem dijelu istraživanja dobiju nepoželjni rezultati, takva se genetska modifikacija ne smije staviti u promet. Najvažnije metode ispitivanja uključuju tzv. koncept značajne podudarnosti, kojim se uspoređuje sastav GM biljke u odnosu na izvorni, netransgenski oblik. Pouzdana je i primjena metabolomike i proteomike za profiliranje svih nastalih metabolita i proteina te, svakako najpouzdanije i neizostavno, testiranje na životinjama, zbog utvrđivanja moguće propuštenih učinaka prethodnim testovima. Otkrivanje svih genetskih modifikacija najkvalitetnije se provodi pomoću PCR metoda. Postoje i ELISA modifikacije te neke kromatografske metode, ali su manje pouzdane od PCR metoda. Pomoću PCR metoda može se pratiti i moguće prenošenje gena na druge biljke, jer se tim metodama točno uspoređuju sekvence dodanoga gena na biljkama.

AKRILAMID

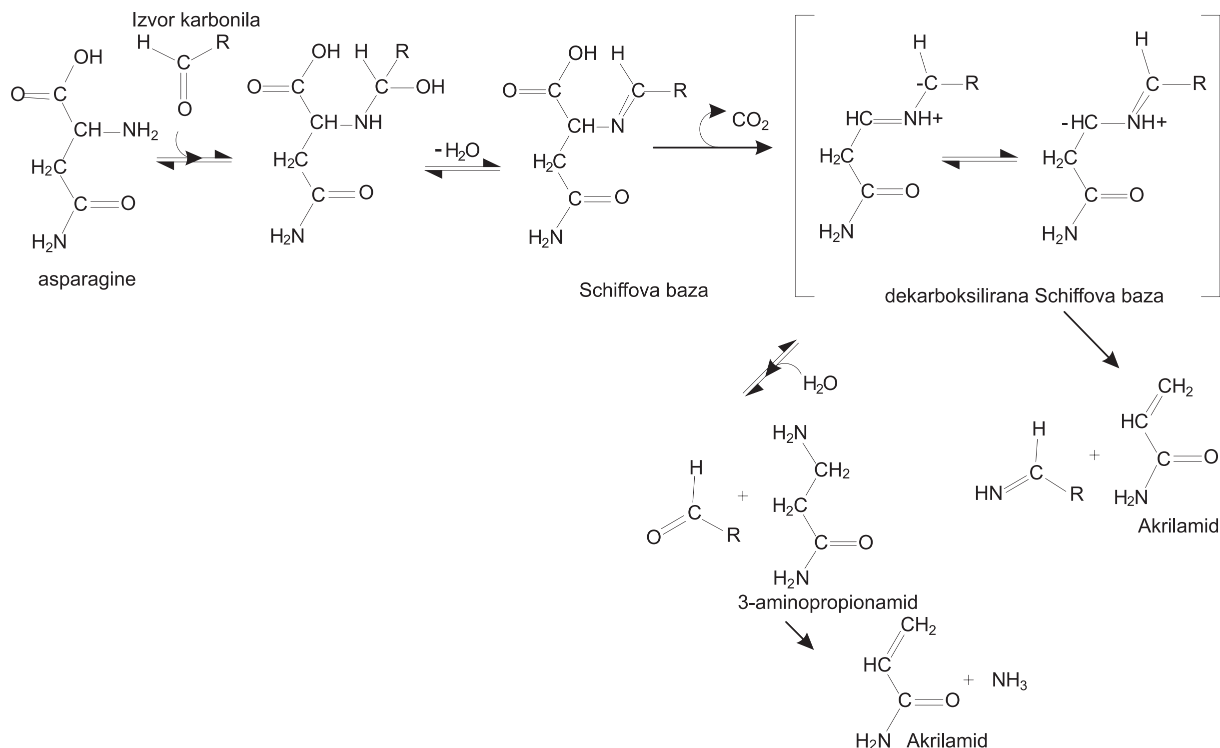
Akrilamid (Slika 1.) u čistom se obliku nalazi kao bijeli kristal bez mirisa, koji je dobro topiv u vodi i polarnim otapalima. Široj je javnosti postao poznatiji od 2002. godine, kad je u Švedskoj izmjeren u visokim razinama u pečenoj i prženoj hrani. Taj je pronalazak pobudio zanimanje svih svjetskih organizacija koje se bave zdravljem i hranom, jer je još od 1994. godine stavljen na IARC-in popis vjerojatno karcinogenih tvari za ljude. Nastaje termičkim procesima (prženjem i pečenjem) hrane bogate ugljikohidratima i mastima.



Slika 1. *– Kemijska struktura akrilamida*

IZVORI U HRANI

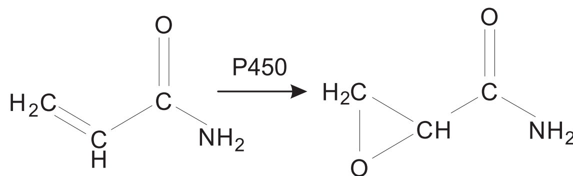
Akrilamid u hrani nastaje Maillardovom reakcijom asparagina i izvorom karbonila (reducirajući šećeri) kod temperatura iznad 120°C. Iako se sam asparagin može termički konvertirati u akrilamid procesom dekarboksilacije i deaminacije, to se u praksi ne događa bez prisutnosti šećera. Na Slici 2. prikazan je mehanizam nastanka akrilamida u hrani. Iako akrilamid najvećim dijelom nastaje Maillardovom reakcijom, postoji i nekoliko alternativnih mehanizama kojima može nastati. Ostali mogući mehanizmi nastanka su dehidratacija glicerola iz masti kod visokih temperatura (prženje), enzimatskom deksrboksilacijom asparagina, termičkom degradacijom dipeptida karnozina iz mesa te polipeptida iz brašna, koji zahtijevaju nešto više temperaturu nego Maillardova reakcija. Od hrane koja najviše doprinosi unosu akrilamida mogu se izdvojiti termički tretirani produkti krumpira, kave i pekarski proizvodi te ostali proizvodi od žitarica. Najviše su razine utvrđene u čipsu, prženim krumpirićima, tostu, krekerima, žitaricama za doručak, kavi, pekarskim proizvodima, kakao prahu.



Slika 2. *– Mehanizam nastanka akrilamida u hrani*

ZDRAVSTVENI RIZICI

Zbog svoje male molekulske mase, brzo i lako se apsorbira u crijevima te zatim, putem krvožilnoga sustava, distribuira po organizmu. Dokazano je njegovo karcinogeno i neurotoksično djelovanje. U stanici se metabolizira uz citokrome P450 do glicidamida (Slika 3.) koji, potom, djeluje genotoksično. Istraživanjem akrilamida Amesovim testom mutagenosti, dokazano je da nema mutageno djelovanje, dok je dodatkom metaboličkih enzima i njegovom pretvorbom u glicidamid došlo do pozitivnoga rezultata na mutagenost. U molekuli DNA izmjenjuje adenin s gvaninom i gvanin s citozinom. Kod pokusa na miševima, akrilamid je prouzročio maligne promjene na štitnjači, testisima, mliječnim žlijezdama, plućima i mozgu. Toksičnost koja je dokazana kod miševa može se ekstrapolirati i na ljude, iako epidemiološke studije nisu pokazale korelaciju između povećanog unosa pržene hrane i učestalosti raka. Unatoč tome, akrilamid ostaje na popisu potencijalno karcinogenih za čovjeka, dok se ne provedu detaljnije studije i dokaže obrnuto. Zbog toga, količina akrilamida u hrani treba biti što je niže moguća u okviru mogućnosti (ALARA princip). Najosjetljiviji dio populacije su djeca i osobe sklone unosu velikih količina pržene hrane.



Slika 3. *– Metabolizam akrilamida u glicidamid*

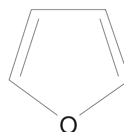
STRATEGIJE SMANJENJA RIZIKA

Posljednjih godina intenzivno se istražuju metode za smanjivanje količina akrilamida u hrani. Najviše se istraživanja radilo na prerađevinama krumpira i žitarica. Utvrđeno je da ograničavajući čimbenik za nastanak akrilamida nije asparagin, nego šećeri u hrani. Stoga se za smanjivanje količine akrilamida koriste sorte s promijenjenim kemijskim sastavom, odnosno ciljano se koriste sorte s manje šećera. Kod prženih prerađevina od krumpira postoji više čimbenika na koje se može utjecati da se smanji količina nastalog akrilamida. Kod odabira sorti krumpira, pazi se na sadržaj šećera, a kod uzgoja se koristi više dušičnoga gnojiva, koje pogoduje povećanju sadržaja proteina i smanjenju količine šećera. Metoda koja se može primijeniti u industriji je blanširanje, koje, u kombinaciji s primjenom organskih kiselina, može smanjiti količinu akrilamida i do 70%. Zajedno djeluju na uklanjanje prekursora, inhibirajući tako nastanak Schiffovih baza. Sušenjem krumpira prije prženja također se smanjuje količina akrilamida, jer se smanjuje vrijeme potrebno za prženje. Ključna točka u kontroli količine akrilamida je temperatura prženja pa je maksimalna preporučena temperatura 175° C. Ako je moguće, preporuča se vakuum prženje, koje snižava temperaturu prženja, time i sadržaj akrilamida. Osim regulacijom temperature prženja, moguće je smanjiti količinu akrilamida i odabirom vrste ulja te dodataka u ulju. Dokazano je da polifenoli u ulju pogoduju smanjenju sadržaja akrilamida u gotovome proizvodu, a predloženi mehanizam djelovanja je vezanje akrilamida za polifenole. Kod proizvoda od žitarica, količina asparagina ima znatno veću ulogu u nastajanju akrilamida pa se, shodno tome, mogu koristiti žitarice sa smanjenom količinom proteina. U preradi kod fermentiranih proizvoda od žitarica (kruh, peciva) preporuča se produljenje fermentacije ili vođenje kisele fermentacije, što može smanjiti količinu akrilamida i do 70%. Kod biskvita i krekera preporuča se zamjena amonij hidrogenkarbonata (NH_4HCO_3) natrij hidrogenkarbonatom ($NaHCO_3$) te zamjena šećernih sirupa (glukozni ili fruktozni sirupi) saharozom.

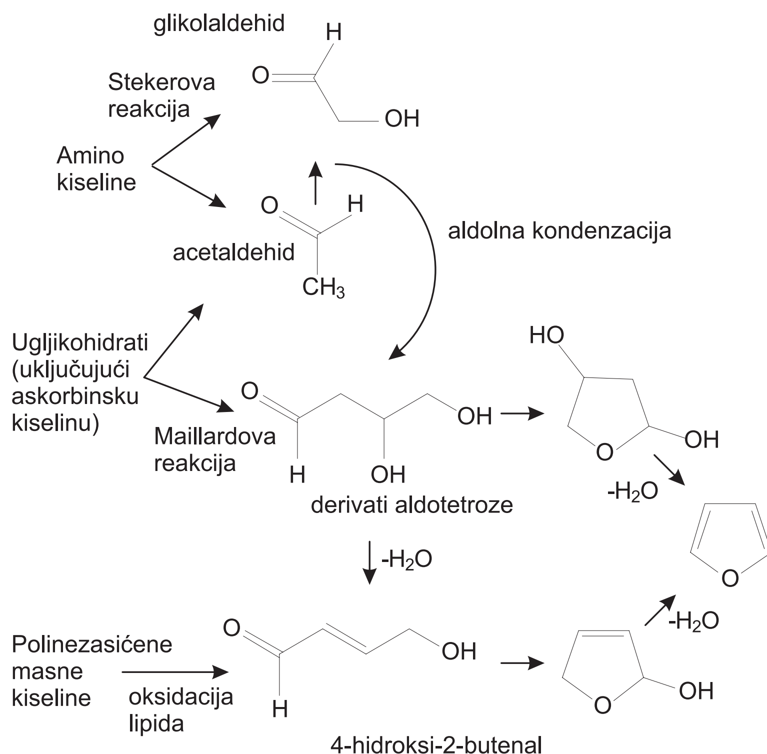
Danas postoji čitav niz službenih i validiranih kromatografskih metoda za određivanje akrilamida u hrani, a najzastupljenije su GC/MS i LC/MS metode. U hrvatskim i europskim pravilnicima nije navedena nijedna metoda kao službena, već je definiran zahtjev za minimalnim limitom detekcije metode od 30 do 50 µg/kg, ovisno o uzorku.

FURAN

Furan (C_4H_4O) je bezbojan, lako hlapiv ciklički eter s aromatskom jezgrom te niskim vrelištem, na 31°C. U hrani se pojavljuje prirodno u vrlo niskim koncentracijama i povezuje se s aromom hrane. Osim prirodno prisutnog, može nastati i Maillardovim reakcijama. Nakon toksikoloških testiranja na miševima i štakorima, dokazana je njegova karcinogenost te ga je IARC 1995. svrstala kao mogući karcinogen. U 2004. godini su FDA i EFSA objavile izvješća o učestalosti furana u hrani i od tada se detaljno prati.



Slika 4. *– Kemijska struktura furana*



Slika 5. *– Putevi nastanka furana iz glavnih grupa spojeva u hrani*

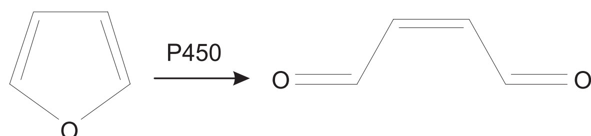
IZVORI U HRANI

Furan može biti prirodno prisutan u hrani u vrlo niskim koncentracijama, gdje se smatra odgovornim za aromu hrane zbog svoje lake hlapivosti. U višim, štetnim, koncentracijama može u hrani nastati iz najrazličitijih izvora (Slika 5.). U literaturi se navode sljedeći izvori: termalna degradacija, odnosno Maillardova reakcija reducirajućih šećera, samih ili uz prisutnost aminokiselina; termalna degradacija određenih aminokiselina, termalna oksidacija askorbinske kiseline; polinezasićenih masnih kiselina i karotenoida. Primarni izvor furana u hrani je degradacija šećera (iako reakcija oksidacije askorbinske kiseline daje viši stupanj konverzije), zbog većeg udjela u kemijskome sastavu hrane. Najviše koncentracije furana zabilježene su u kavi, umaku od soje, karameli, hidroliziranim biljnim proteinima te dječjoj hrani. Pronađen je i u konzerviranome povrću, voću, mesu, umacima te pivu. Odrasle osobe najviše furana unose putem kave, dok djeca putem dječje hrane.

ZDRAVSTVENI RIZICI

Furan se brzo i lako apsorbira putem crijeva, pluća pa čak i kože, ali se, također, brzo izbacuje iz organizma. Zbog svoje niske polarnosti, lako prolazi membrane. Unutar 24 h izbaci se i do 84% unesenoga furana i to putem urina, fecesa i disanjem. Kod češće izloženosti, nakuplja se u jetri, gdje se bioaktivira citokromima P450 u *cis*-2-buten-1,4-dial, koji se

može vezati na proteine i nukleozide. Osim toga, remeti proizvodnju ATP-a, što prouzročuje poremećaj oksidativne fosforilacije, zbog čega dolazi do aktivacije citotoksičnih enzima endonukleaza koje cijepaju DNA te stanične smrti. Glutation sprječava daljnje kovalentno vezanje *cis*-2-buten-1,4 diala na mikrosomalne proteine, stvarajući tako vodotopiv konjugat koji izlučujemo urinom.



Slika 6. *– Nastanak cis-2-buten-1,4-diala iz furana*

Genotoksičnost furana nije dokazana Amesovim testom, dok je *cis*-2-buten-1,4-dial dao pozitivni rezultat na mutagenost. Dodatkom glutationa, njegova mutagena aktivnost je inhibirana. Na pokusnim životinjama, izloženim furanu, dokazana je povećana smrtnost, gubitak na masi te povećana masa bubrega i jetre s malignim promjenama.

STRATEGIJE SMANJENJA RIZIKA

Postoji nekoliko načina za smanjenje količine furana u hrani. Ne može se značajno utjecati na izvore furana, jer može nastati iz različitih izvora hranjivih tvari. Može se pokušati mijenjati sam proces proizvodnje ili se naknadno uklanja nakon proizvodnje. Pod promjenama u samome procesu proizvodnje podrazumijeva se korištenje nižih temperatura, čime se smanjuje termalna oksidacija hranjivih tvari i tako njihova konverzija do furana. Kod hrane s puno masti ili pržene hrane dodatak komercijalnih antioksidanasa (tokoferol acetat) može reducirati količinu furana i do 70%. Metode za smanjivanje već nastaloga furana koriste njegovo svojstvo niskoga vrelišta. Tako se redukcija u tekućim namirnicama može provesti kratkotrajnom destilacijom, dok je za ostale namirnice moguća primjena termičke obrade kod nižih temperatura. Istraženo je smanjenje količine furana kod pripreme hrane kod kuće na primjeru umaka koji su spremni za jelo. Kod grijanja umaka u mikrovalnim pećnicama došlo je do znatno manje redukcije furana, s obzirom na klasično grijanje u posudama. Također je dokazano da se udio furana u hrani više reducira kod grijanja hrane uz energično miješanje, čime se zapravo olakšava hlapljenje i izlaz furanovih para. EFSA nema službenu metodu za određivanje furana, nego preporuča bilo koju hermetičku kromatografsku metodu (HG-GC/MS, HS-SPME/GC-MS).

PRODUKTI OKSIDACIJE MASTI I ULJA

Produkti oksidacije masti i ulja nastaju termičkom obradom masti i ulja, a nalaze se u prženoj hrani. Prilikom prženja, dolazi do procesa autooksidacije masnih kiselina (prvenstveno polinezasićenih), pri čemu nastaju reaktivni hidroperoksidi koji se dalje prevode do aldehida, ketona i alkohola. Autooksidaciji pogoduju prooksidansi, kao toplina, kisik, svjetlo i prisutnost metalnih iona. Od produkata oksidacije masti i ulja najčešće se spominje toksičan trans-4-hidroksi-2-nonenal (HNE), koji je dokazano genotoksičan.

IZVORI U HRANI

Oksidaciji masti i ulja podložna je sva hrana koja ima lipide u svome sastavu. Što je veći udio masti u proizvodu, to je podložniji oksidaciji pa se oksidacije najviše odvijaju u čistim uljima i mastima, ali i prerađevinama koje su pripremljene s njima ili u njima (pržena hrana, hamburgeri, neki kolači). Zasićene masne kiseline i masne kiseline koje sadrže jednu dvostruku vezu mnogo su otpornije prema djelovanju ROS-a nego polinezasićene masne kiseline.

Tri glavna koraka kod lipidne oksidacije:

1. Inicijacija – nastanak slobodnih alkilnih radikala
2. Propagacija – lančana reakcija slobodnih alkilnih radikala i peroksidnih radikala
3. Terminacija - nastanak neradikalnih produkata

1. Inicijacija: RH • R• + H•

   R• + O_2 • ROO•

2. Propagacija : ROO• + R_1H • ROOH + R_1•

3. Terminacija: R• + R• • RR

   ROO• +ROO• • ROOR + O_2

   RO• + R• • ROR

   ROO• + R• • ROOR

   2RO• + 2ROO• • ROOR + O_2

Polinezasićeni lipidi prolaze tri osnovne promjene tijekom skladištenja i termičkoga tretiranja: autooksidacija, termička oksidacija i termička polimerizacija. Autooksidacija se odvija ispod 100°C, uz prisutnost enzima lipoksigenaze ili kod izlaganja svjetlu, kao rezultat nastanka hidroperoksida preko slobodnih radikala ili kisikovoga singleta. Hidroperoksidi se mogu dalje razgraditi do alkana, aldehida i ketona. Terminacija peroksidativne reakcije uključuje čišćenje radikala ili njihovu polimerizaciju u nereaktivne produkte. Pod oksidativnom stabilnošću ulja podrazumijevamo otpornost na oksidaciju tijekom procesiranja i skladištenja. Otpornost na oksidaciju može se prikazati kao vrijeme koje je potrebno za kritičnu točku oksidacije, kod koje dolazi do senzorskih promjena ili naglog ubrzanja oksidacijskoga procesa. Oksidativna stabilnost važan je indikator za određivanje kvalitete ulja i njegovog roka trajnosti. Oksidacija lipida smanjuje organoleptičku i nutritivnu vrijednost, jer nastaju toksični nusprodukti koji daju neprihvatljiv okus i miris, a uništavaju se esencijalne masne kiseline.

ZDRAVSTVENI RIZICI

Produkti oksidacije mogu toksično djelovati na staničnu proliferaciju ili prouzročiti apoptozu. Hidroperoksidi (hidroksinonenal, melonildialdehid) mogu tvoriti adukte na DNA i zbog toga su mutageni i karcinogeni. Produktima oksidacije masti i ulja pripisuje se iritacija gastrointestinalnoga trakta, karcinogenost, hepatotoksičnost i aterogenost, a povezuje ih se i s kardiovaskularnim bolestima, Parkinsonovom te Alzheimerovom bolesti.

STRATEGIJE SMANJENJA RIZIKA

Smanjenje rizika najbolje se postiže izbjegavanjem pržene i masne hrane. U industriji se preporuča češća zamjena masti za prženje, dodaci u masti i ulja za prženje (često već prisutni u uljima i mastima za prženje), pravilno skladištenje masti i ulja. Potrebo je paziti na čimbenike koji utječu na nastanak slobodnih radikala i tako mogu ubrzati oksidaciju ulja i masti. Primarni produkti oksidacije lipida, lipidni hidroperoksidi, relativno su stabilni kod sobne temperature, ako nema prisutnih metalnih iona. Ali, uz prisutnost metalnih iona i kod povišene temperature brzo dolazi do dekompozicije, iz kojih nastaju konačni produkti, poput aldehida, ketona, kiselina, estera, alkohola i kratkolančanih ugljikovodika. Na oksidaciju ulja utječe sastav masnih kiselina, način obrade ulja, količine prisutnih metalnih iona, temperatura i svjetlost, otopljeni kisik, antioksidansi i pigmenti.

Utjecaj sastava masnih kiselina

Ulja s više polinezasićenih masnih kiselina brže oksidiraju. Kako se stupanj zasićenosti povećava, brzina i količina novonastalih produkata oksidacije raste. Zato sojino i suncokretovo ulje, s visokim jodnim brojem (>130), čuvano na tamnome mjestu, daju značajno veće količine produkata oksidacije nego kokosovo ili palmino ulje s niskim jodnim brojem (<20).

Uvjeti procesiranja ulja

Metode procesiranja ulja utječu na oksidativnu stabilnost. Sirovo je sojino ulje najstabilnije na oksidaciju, slijede dezodorizirano, degumenirano, rafinirano i izbjeljeno ulje. Viša stabilnost nerafiniranog ulja je zbog veće koncentracije tokoferola, s obzirom na rafinirano ulje.

Temperatura i svjetlost

Kod povišene temperature ubrzava se proces autooksidacije i dekompozicije hidroperoksida. Nastanak produkata autooksidacije spor je kod niskih temperature skladištenja. Svjetlost nižih valnih duljina ima štetniji učinak od svjetlosti viših valnih duljina, zbog čega UV svjetlo ima štetniji učinak od vidljivoga svjetla. Zbog utjecaja svjetlosti, važna je ambalaža u koju se ulje pakira. Prozirna plastika ubrzava autooksidaciju ulja. Da bi se to spriječilo, može se u takvu plastiku dodati UV apsorber, koji onda poboljšava oksidativnu stabilnost tako pakiranoga ulja.

Kisik

Za oksidaciju ulja potreban je kisik pa je oksidativna stabilnost ulja također ovisna o koncentraciji otopljenoga kisika u ulju. Topljivost kisika u ulju veća je nego u vodi, 1 g ulja može otopiti 55 μg kisika kod sobne temperature. Da bi se spriječilo otapanje kisika u ulju, treba paziti da je zračni prostor iznad ulja što manji.

Mikrokomponente ulja

Jestiva ulja u sebi sadrže u tragovima slobodne masne kiseline, koje su podložnije autooksidaciji od esterificiranih masnih kiselina, pa one djeluju kao prooksidansi u jestivim uljima. Metali poput željeza ili bakra također se nalaze u uljima, a imaju snažno prooksidativno djelovanje. Nerafinirana ulja imaju relativno visoke količine metala koje se tijekom procesa rafinacije smanjuju. Nerafinirano sojino ulje sadrži 13,2 ppb bakra i 2,8 ppm željeza, a nakon rafinacije ostaje 2,5 ppb bakra i 0,2 ppm željeza. Metali mogu izravno reagirati s lipidima i tako proizvoditi lipidne alkilne radikale. Bakar ubrzava razgradnju vodikovoga peroksida i hidroperoksida 50 puta brže od Fe^{2+} i 100 puta brže od Fe^{3+} iona. Klorofil je česti pigment u jestivim uljima. Djevičanska ulja sadrže 5–35 ppm klorofila, ovisno o vrsti ulja, koji se uklanja procesom rafinacije, pogotovo izbjeljivanjem. Klorofil i njegovi razgradni produkti uz prisutnost svjetla djeluju prooksidativno, dok u mraku djeluje kao antioksidans. Jestiva ulja prirodno sadrže i antioksidanse, poput tokoferola, karotenoida, fenolnih spojeva i sterola, koji se u procesu rafinacije najvećim dijelom uklanjaju. Antioksidansi mogu donirati vodikove atome slobodnim radikalima i tako ih konvertirati u stabilnije, neradikalne produkte. Detekcija produkata oksidacije masti i ulja najčešće se provodi pomoću GC/MSa ili LC/MSa.

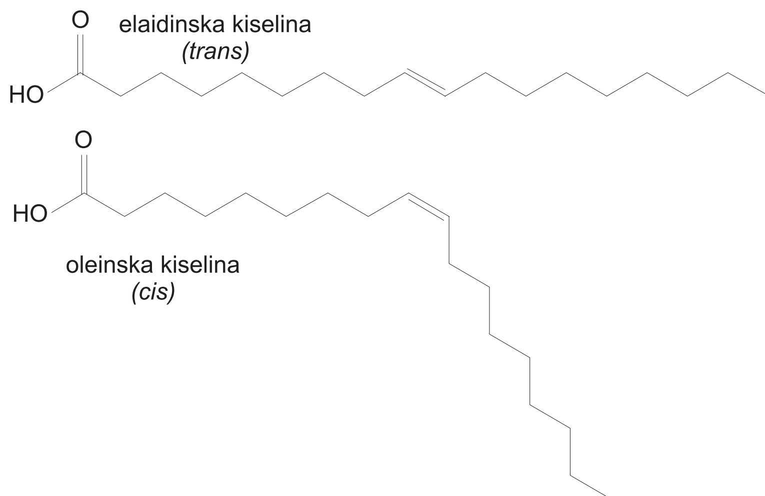
TRANS MASNE KISELINE

Trans masne kiseline (TFA od eng. **t**rans **f**atty **a**cids) su masne kiseline koje imaju na nezasićenome dijelu *trans* konfiguraciju, umjesto uobičajene *cis* (Slika 7.). Mogu se prirodno pojavljivati u nekim životinjskim mastima, ali češće nastaju transformacijom iz nezasićenih *cis* orijentiranih masnih kiselina. TFA ne nastaju kao konačni produkt ni kod jednoga metaboličkoga procesa u čovjeku, stoga sve TFA koje se nalaze u krvi i tkivu dolaze iz prehrambenih izvora.

IZVORI U HRANI

Postoji velik broj TFA izomera mono ili polinezasićenih masnih kiselina koji se pojavljuju u hrani, a 3 su glavna izvora:

1. Bakterijska biotransformacija nezasićenih masnih kiselina u rumenu preživača
2. Industrijska hidrogenacija i dezodorizacija nezasićenih biljnih (ili ribljih) ulja
3. Termička obrada ulja na visokim temperaturama



Slika 7. *– Primjer cis i trans izomera masne kiseline s 18 c atoma*

Najviše prirodnih TFA ima u masti i mlijeku preživača, a pojavljuje se i u biljnim uljima u manjim količinama. Mliječna i goveđa mast u prosjeku sadrže 3-6% TFA, dok su količine u janjetini nešto više. Nekad su TFA bile stalni pratioci margarina, ali, promjenom procesa hidrogenacije, svele su se na minimalne količine pa tako variraju između 1 i 17%, dok margarini za kolače sadrže nešto više količine. Shodno tome, proizvodi koji sadrže hidrogenirana biljna ulja (kolači, biskvit, vafli, lisnata tijesta, snack proizvodi, bomboni, dehidratirane juhe, žitarice za doručak) također sadrže TFA. Osim u procesu dehidrogenacije, mogu nastati i dezodorizacijom ulja te kod termičke obrade masti i ulja. Zbog toga su nađene u prženim prerađevinama od krumpira u visokim koncentracijama, 20-40% od ukupnih masnih kiselina.

ZDRAVSTVENI RIZICI

Probava i apsorpcija TFA slična je kao i kod ostalih masnih kiselina, prvenstveno se iskorištavaju u stanici za dobivanje energije. Dokazana je linearna korelacija između unosa TFA i povišenoga LDL kolesterola. Zbog toga se smatra da TFA povećavaju rizik od oboljenja kardiovaskularnoga sustava. Također je dokazano manje nakupljanje HDL kolesterola u plazmi, s obzirom na isti unos *cis*-nezasićene masne kiseline. U istraživanjima je, također, dokazana pozitivna korelacija unosa TFA s diabetesom tipa 2, gdje su žene bile podložnije utjecaju od muškaraca. Neka su istraživanja, također, potvrdila malu pozitivnu korelaciju povećanog unosa TFA s rakom dojke u postmenopauzalnoj dobi te razvojem raka debeloga crijeva u žena, ali ne i kod muškaraca.

STRATEGIJE SMANJENJA RIZIKA

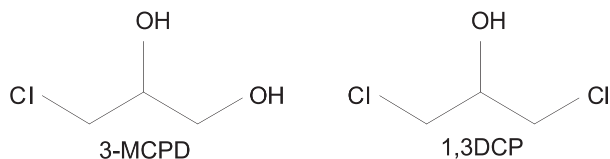
Kod metoda smanjenja rizika važno je podrijetlo samih TFA. Smatra se da je unos prirodno prisutnih TFA u granicama WHO preporuke od 1% od ukupnog unosa energije. No, da bi se smanjio i unos prirodnih TFA, preporuča se redukcija unosa masnoća. U industriji se preporuča modifikacija procesa proizvodnje margarina, da bi se smanjila količina TFA, a neke su zemlje potpuno zabranile korištenje parcijalno hidrogeniranih masti za prženje hrane. Kod prženja treba izbjegavati korištenje hidrogeniranih masnoća (margarini, šorteninzi) i

polinezasićenih masnoća (suncokretovo, sojino, sezamovo, čičkovo ili riblje ulje). Korištenje vakuum prženja, prženja na nižim temperaturama te kraće vrijeme prženja povoljno utječu na smanjenje količine TFA u konačnim proizvodima. Kod nekih je proizvoda moguća promjena receptura, odnosno promjena izvora masnoće.

Količina TFA može se mjeriti u cijelome nizu hrane pomoću infracrvene spektroskopije, kojom se procjenjuju ukupne nekonjugirane TFA. Postoje i GC / HPLC metode, kojima se mogu precizno odrediti pojedine TFA. Trenutno ne postoje metode kojima bi se mogle razlikovati prirodno prisutne TFA od novonastalih tijekom procesiranja hrane.

KLOROPROPANOLI

Kloropropanoli su produkti glicerola i kloridne kiseline, koji nastaju kod povišenih temperatura. Najrelevantniji kloropropanoli (Slika 8.) koji se nalaze u hrani su 3-monoklorpropan-1,2-diol (3-MCPD, klorohidrin, glicerol klorohidrin) i 1,3-dikloro-2-propanol (1,3-DCP, diklorhidrin, sim-glicerol, diklorohidrin). Iako se pojavljuju u niskim koncentracijama, njihova karcinogena svojstva glavni su razlog za zabrinutost.



Slika 8. *– Kemijska struktura 3-monoklorpropan-1,2-diol (3-MCPD) i 1,3-dikloro-2-propanol (1,3DCP)*

IZVORI U HRANI

Iako se kloropropanoli najčešće povezuju sa sojinim umakom i kiselo hidroliziranim biljnim proteinima (A-HVP –od eng. **a**cid-**h**ydrolysed **v**egetable **p**rotein), ti se toksikanti pojavljuju u širokome spektru hrane i teško ih je izbjeći u prehrani. 3-MCPD prvo je dokazan u A-HVP, koji se koriste kod proizvodnje sojinog umaka, a istraživanjima je dokazano da nastaje u toku procesiranja hrane. Osim kod sojinog umaka, A-HVP se koriste i kod proizvodnje umaka od oštriga i gotovih juha. Najviše ih ima u sojinim proizvodima podvrgnutim kiselinskoj hidrolizi, ali se suvremenim postupcima smanjuje njihova količina, zahvaljujući modifikaciji proizvodnje, promjenom uvjeta kiselinske hidrolize. Kloropropanoli nastaju i pečenjem fermentranih tijesta, gdje kod povišene temperature glicerol iz kvasaca reagira s kloridim ionima. U kori kruha može se naći i do 400 µg/kg 3-MCPDa. U nižim se koncentracijama može naći i u proizvodima od slada (pivo, neki keksi, pekarski proizvodi), s time da su utvrđene više koncentracije kod tamnoga slada, zbog više temperature obrade. Nađeni su, također, i u kavi, siru i dimljenim proizvodima, mesu, soljenoj ribi i uljima, ali u nižim koncentracijama. Osim u procesiranju hrane, 3-MCPD predstavlja problem i u papirnoj industriji, gdje nastaje u procesu proizvodnje, a zatim 3-MCPD može s papira migrirati u hranu (kod čajnih vrećica i filtera za kavu).

ZDRAVSTVENI RIZICI

Prvi puta su se istraživali zdravstveni rizici kloropropanola 1993. na sastanku FAO-a / WHO-a, gdje su zaključili da bi se trebali smanjiti na najmanju moguću razinu u okviru mogućnosti (ALARA princip). Za 3-MCPD 1996. godine Europska unija postavlja granicu od 20 µg/kg, dok za 1,3-DCP nema propisane granice, jer se to smatra neprikladno, zbog njegove genotoksičnosti. Granična je količina preuzeta i u Hrvatskoj, u Pravilniku o najvećim dopuštenim količinama određenih kontaminanata u hrani. Postoji nekoliko razlika između toksičnosti 3-MCPDa i 1,3-DCPa. Kod 3-MCPDa se dokazalo da nepogodno djeluje na plodnost muškaraca i funkcije bubrega. Genotoksično djelovanje nije dokazano kod normalne izloženosti, a kod 1000 puta više izloženosti došlo je do po-

jave tumora, koji su nastali ne genotoksičnim mehanizmina. Nasuprot tome, 1,3-DCP smatra se izravno genotoksičnim agensom, a dokazana je hepatotoksičnost i nefrotoksičnost.

STRATEGIJE SMANJENJA RIZIKA

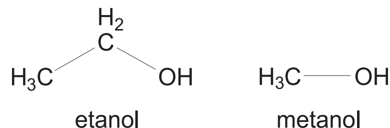
Kod strategija smanjenja rizika najviše se radilo na preventivi. Promjena procesiranja hrane, u svrhu smanjenja ili izbjegavanja kloropropanola, nije laka, jer nastaju na različite načine u različitoj hrani. Općenito govoreći, čimbenici koji se moraju uzeti u obzir kod smanjenja količine kloropropanola su: pH, temperatura, vlaga i vrijeme procesiranja. Mehanizmi smanjenja količine kloropropanola mogu se općenito sažeti na:

a) Povišenje pH hrane s visokim sadržajem vlage
b) Sniženje maksimalne temperature procesiranja i sadržaja soli hrane
c) Izbjegavanje procesiranja hrane s niskom vlažnošću na visokoj temperaturi
d) Ograničavanje količine glicerola u hrani tijekom pripreme i čuvanja
e) Izbjegavanje korištenja parcijalnih glicerida kao aditiva
f) Korištenje začinskih ekstrakata umjesto svježega začinskoga bilja i smanjenje mikrobiološkog onečišćenja termičkim tretmanom
g) Inaktivacija lipaza/esteraza

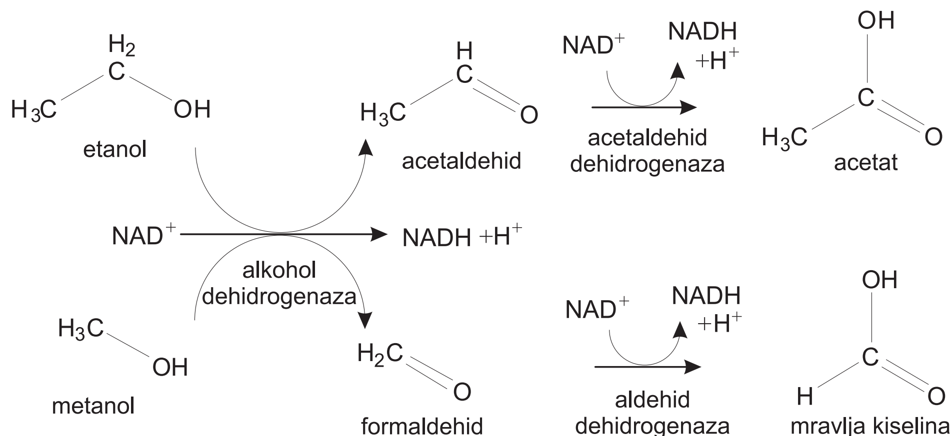
Prilikom proizvodnje A-HVP, preporuča se modifikacija procesa hidrolize, da bi se smanjila količina nastalih klooropropanola, ali je utvrđeno da nije moguće dobiti organoleptički prihvatljiv proizvod koji bi imao manje od 0,1 mg/kg 3-MCPD. Moguće je dodatno tretiranje alkalijama nakon proizvodnje kod pH 8,5 na 100°C tijekom 2 h, čime se efikasno smanjuju količine kloropropanola ispod granica detekcije, a proizvod ostaje organoleptički prihvatljiv. Kod dimljenja se dokazalo da dodatak 20% vapnenca (kalcijevoga karbonata) u pelete za dimljenje značajno reducira nastanak kloropropanola u dimu, time i u samim proizvodima. Također se pokazalo da reakcija natrijevoga hidrogenkarbonata (soda bikrabona) te natrijevoga karbonata s kloropropanolima daje glicerol kao konačni produkt, ali nije još isprobana na stvarnim uzorcima hrane. Iako kloropropanoli imaju relativno jednostavnu strukturu, njihovo je analitičko određivanje otežano, zbog njihovih svojstava. Slaba hlapivost i visoka polarnost 3-MCPDa zahtijeva derivatizaciju za veću osjetljivost. Suprotno tome, 1,3-DCP je jako hlapiv pa treba pažljivo provoditi analize, zbog mogućih gubitaka. Sve metode za detekciju kloropropanola svode se na derivatizaciju i kvantifikaciju na GC-u MS/MS ili FID detektorom.

ALKOHOLI

Najzastupljeniji alkoholi koji se pojavljuju u hrani su etanol i metanol (Slika 9.). Iako se etanol masivno koristi kao „aktivni" sastojak u alkoholnim pićima, služi, također, i kao konzervans. Metanol se namjerno dodaje u medicinske pripravke etanola, kako bi se izbjeglo moguće iskorištavanje, a nastaje i prirodnom fermentacijom voća i povrća. Često se može naći u voćnim sokovima i alkoholnim pićima (pogotovo krivotvorenim). I metanol i etanol nastaju prirodnom fermentacijom, ali najviše se proizvode sintetski (metanol iz metana, etanol iz etilena).



***Slika 9.** – Kemijska struktura etanola i metanola*



Slika 10. *– Metabolizam etanola i metanola*

IZVORI U HRANI

Etanol u hrani nastaje kao produkt fermentacije, koja može biti namjerna ili uključena u proces mikrobiološkoga kvarenja. Svi značajni izvori etanola u hrani dobro su deklarirani i uključuju sve vrste alkoholnih pića; u manjim se količinama nalazi i u kefiru i kumisu. Može, u manjim količinama, nastati mikrobiološkim kvarenjem džemova, pekmeza, marmelada i meda. Izvori metanola u hrani prvenstveno su krivotvorena i domaća žestoka alkoholna pića (tamo gdje se ne kontroliraju uvjeti destilacije), vino, voće i povrće, voćni sokovi, dijetalna pića. Potvrđene su određene količine metanola u svježim voćnim sokovima, a njegova se koncentracija značajno povećavala nakon trosatnoga čuvanja kod sobne temperature. Osim navedenih izvora u hrani, umjetno sladilo aspartam se prilikom metabolizma u želucu razlaže na metanol pa se i tako može neizravno unijeti u organizam.

ZDRAVSTVENI RIZICI

Etanol se brzo i dobro apsorbira u gastrointestinalnome traktu jednostavnom difuzijom. Brzo i jednoliko se distribuira kroz tijelo, a metabolizira se u jetri u tri koraka: prvo se oksidira do acetaldehida, slijedi konverzija do acetata, koji se dalje metabolizira u ciklusu trikarbonskih kiselina (Krebsovom ciklusu) do CO_2 i vode uz nastanak energije.

Metanol se, također, dobro apsorbira u gastrointestinalnome traktu i brzo se distribuira, ali se (za razliku od etanola) iz nepoznatih razloga nakuplja u očnome predjelu. Metabolizira se, također, pomoću alkohol dehidrogenaze, ali daje formaldehid koji se dalje može oksidirati do mravlje kiseline. Velike količine toga produkta mogu izazvati metaboličku acidozu i kolaps fiziološkoga sustava, a formijat inhibira i stanično disanje. Najtoksičniji se učinak očekuje u mrežnici i očnome živcu, gdje se nakuplja i može prouzročiti sljepilo. Kod unosa toksične doze metanola javljaju se abdomenalna bol, otežano disanje, bolovi u očima, nakon čega slijedi sljepilo. Etanol može spriječiti štetne učinke metanola, jer je kompetitivni inhibitor za alkohol dehidrogenazu, za koju ima veći afinitet (Slika 10.). Zbog toga se metanol ne stigne razgraditi do formijata, nego se najveći dio izbaci urinom. Učestalo izlaganje etanolu (alkoholizam) prouzročuje ošte-

ćenja na gastrointestinalnome traktu, jetri, gušterači, srcu, a dokazani su i neurološki problemi (depresija CNSa). Od ostalih toksičnih učinaka poznati su inhibicija proizvodnje antidiuretskoga hormona (što rezultira dehidratacijom), metabolička acidoza, zbog nakupljanja produkata razgradnje, oksidativni stres te ubrzanje staničnoga disanja. Dokazan je i kao razvojni toksin, jer može izazvati tzv. fetalni alkoholni sindrom (malformacija kostiju lubanje i mentalna retardacija djece). IARC je klasificirala alkoholna pića kao karcinogena za ljude (Grupa 1.).

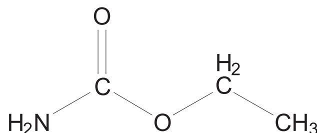
STRATEGIJE SMANJENJA RIZIKA

Odgovorna potrošnja alkoholnih pića, pravilno skladištenje voća, povrća i njihovih prerađevina, pravilno vođenje fermentacije i destilacije alkoholnih pića uz kontrolu produkata.

Detekcija metanola najčešće se provodi GC/MSom, a etanola GC/MSom ili destilacijom uz određivanje alkoholne jakosti piknometrijom, elektronskom denzitometrijom ili denzitometrijom uz korištenje hidrostatske vlage (prema NN 138/05).

ETIL KARBAMAT

Etilkarbamat ili uretan (Slika 11.) nalazi se prirodno u fermentiranoj hrani, gdje nastaje reakcijom etanola s ureom ili cijanidom nastalim tijekom fermentacije ili zaostalim na fermentiranim proizvodima (urea od gnojenja, cijanid iz voća).



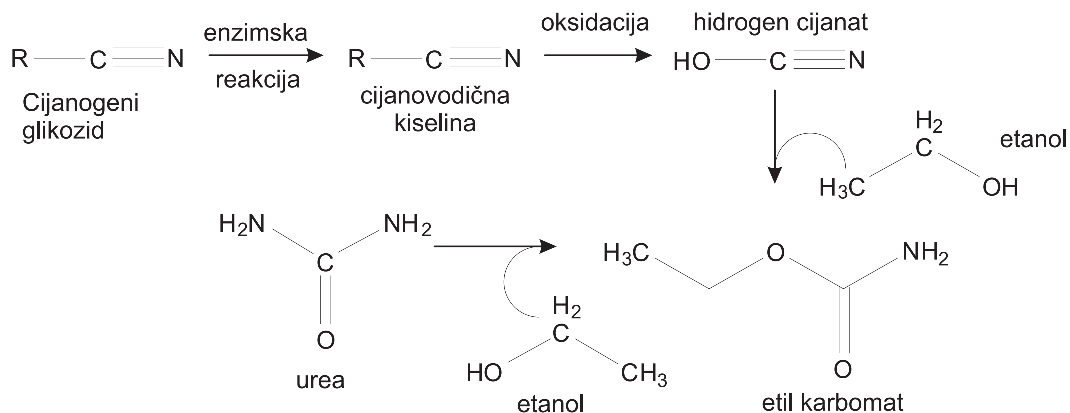
Slika 11. *– Kemijska struktura etil karbamata*

IZVORI U HRANI

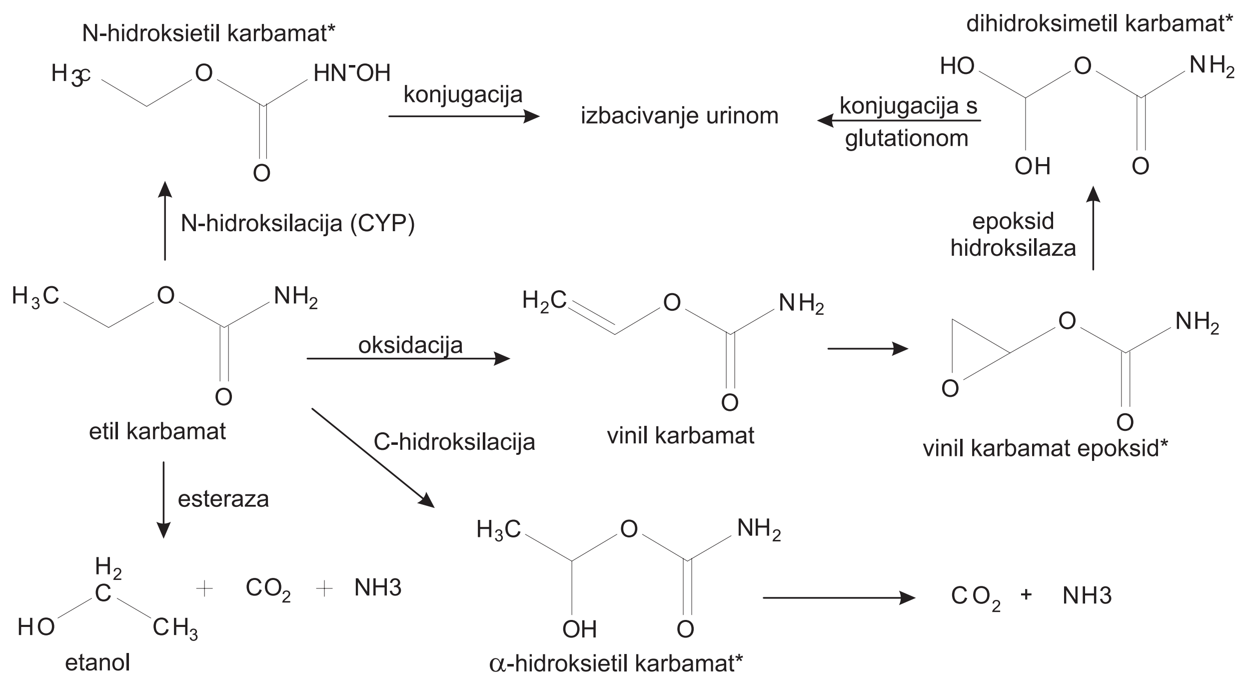
Etil karbamat je spoj koji nastaje u fermentiranoj hrani i pićima, kao što su žestoka alkoholna pića, vino, pivo, kruh, umak od soje i jogurti. Glavni izvor unosa etil karbamata u organizam je fermentirana hrana, gdje nenamjerno nastaje tijekom fermentacije ili skladištenja. Cijanovodična kiselina i njene soli (cijanidi) glavni su prekursuri kod nastanka etil karbamata. Cijanidi su prirodno prisutni u koštuničavome voću (amigdalin), a otpuštaju se enzimskim procesima tijekom dozrijevanja nakon branja. Drugi izvor etil karbamata je urea, koja može nastati razgradnjom aminokiseline arginina pomoću kvasaca, zatim reagira s etanolom i tako daje etil karbamat (Slika 12.). Najznačajniji put izlaganja etil karbamatu je preko alkoholnih pića, gdje se ističu žestoka alkoholna pića (općenito), gdje je potvrđeno 1430 μg/kg, rakije od koštunjićavoga voća (šljivovica, višnjevača) s 850 μg/kg te ostale voćne rakije sa 665 μg/kg. U vinima je utvrđena srednja vrijednost od 10 do 32 μg/kg, s tim da su više koncentracije utvrđene u crnim vinima, dok je u pivu utvrđeno do 1 μg/kg. U voćnim rakijama najviše etilkarbamata nastaje iz cijanogenih glikozida, dok je kod vina, piva i kruha glavni izvor urea nastala iz arginina. Istraživano je i više uzoraka hrane na prisutnost etilkarbamata, ali detektibilne su koncentracije utvrđene samo kod pekarskih proizvoda (6 μg/kg) i sojinog umaka (3-4 μg/kg).

ZDRAVSTVENI RIZICI

Etil karbamat jako se dobro apsorbira putem gastrointestinalnoga trakta i kože. Raspodjeljuje se podjednako u svim organima, a više od 90% unesenog etil karbamata izbaci se nakon 6 h u obliku CO_2, dokazano na istraživanjima kod miševa. Metabolizmom se etil karbamat bioaktivira (Slika 13.) i nastaje vinil karbamat i zatim reaktivni epoksid vinil karbamata. Vinil karbamat predstavlja najreaktivniji metabolit etil karbamata, jer se najlakše veže na DNA, zbog čega ima genotoksično djelovanje.



Slika 12. *– Nastanak etil karbamata u hrani*

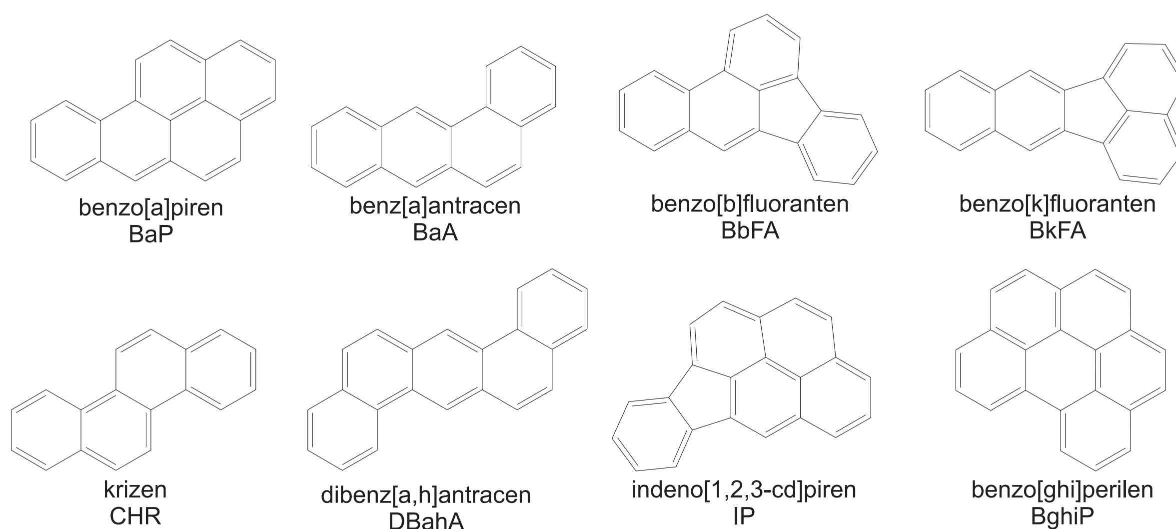


Slika 13. *– Metabolizam etil karbamata (sa * su označeni metaboliti koji stvaraju adukte na DNA, RNA i proteinima)*

IARC je 1974. godine stavila etil karbamat na popis tvari koje su mogući karcinogeni za ljude (Grupa 2.B). Nakon dodatnih istraživanja, 2007. godine premješten je u grupu tvari koje su vjerojatni karcinogeni za ljude (Grupa 2.A), uz napomenu da eksperimentalni dokazi ukazuju da postoji velika sličnost metaboličkih puteva aktivacije etil karbamata kod štakora i ljudi.

STRATEGIJE SMANJENJA RIZIKA

Ključnu ulogu u prevenciji i kontroli količine etil karbamata ima poznavanje glavnoga prekursora za nastanak, kao i utjecaj vanjskih uvjeta (kod žestokih alkoholnih pića) na sintezu. Znanja o mehanizmima nastanka etil karbamata pomogla su u redukciji njegove količine u hrani i pićima. Kod žestokih alkoholnih pića preporuča se skladištenje u tamnim prostorijama ili uklanjanje utjecaja svjetlosti, pomoću tamnih boca i dodatnoga pakiranja (u kartonsku ili metalnu ambalažu) te izbjegavanje bakrenih cijevi kod transporta. Kod vina treba koristiti čiste kulture kvasaca, koje sintetiziraju manje količine uree, dok je uloga svjetla gotovo zanemariva. Urea nastaje kad vinski kvasac metabolizira arginin, glavnu lako dostupnu alfa aminokiselinu u soku grožđa. Nastanak etil karbamata eksponencijalno raste kod povišenih temperatura fermentacije. Osim kvaščevim metabolizmom, urea može u vino doći i preko grožđa, iz prekomjerno gnojenih vinograda. Osim u tehnologiji vina, iste preporuke, glede čistih kultura kvasaca sa smanjenom sintezom ureje, mogu se primijeniti i u pivarskoj te pekarskoj industriji. Posljednjih nekoliko godina strogo se kontroliraju sojevi kvasaca za fermentacije pa se značajno smanjio u fermentiranim proizvodima, iako se može često naći u krivotvorenim i domaćim proizvodima, gdje se povodi nekontrolirana fermentacija. Određivanje etil karbamata najčešće se provodi na plinskoj kromatografiji, zbog njegove hlapivosti, a detektori koji se koriste su MS-SIM ili MS/MS-MRM.



Slika 14. *– Najznačajniji policiklički aromatski ugljikovodici (PAH8) u hrani sa svojim skraćenicama*

POLICIKLIČI AROMATSKI UGLJIKOVODICI

Policiklički aromatski ugljikovodici (PAH) velika su skupina spojeva koji imaju sličnu kemijsku strukturu – sastoje se od više aromatskih prstenova u molekuli. Osam najrelevantnijih PAH-ova koji se pojavljuju u hrani, prema EFSA-inom izvješću (PAH8), prikazani su Slikom 14., a mogu nastati tijekom termičke obrade hrane na visokim temperaturama (pečenjem, sušenjem, dimljenjem, prženjem, roštiljanjem…). Najlakše nastaju iz ugljikohidrata kod visokih temperatura bez prisustva kisika, a mogu nastati i iz aminokiselina i masnih kiselina. Osim u hrani, nastaju i u prirodi, nepotpunim izgaranjem organske tvari (u šumskim požarima, vulkanima, u industriji…), odakle odlaze u zrak i zatim se mogu taložiti na voću i povrću. Također se nakupljaju u nekim morskim životinjama, poput dagnji, kamenica i jastoga. Jedan od putova unosa visokih količina PAH-ova je i pušenjem.

IZVORI U HRANI

Izvori PAH-ova u hrani mogu se podijeliti na dvije skupine: PAH-ovi iz neprocesirane hrane i PAH-ovi iz procesirane hrane. Razlika između njih je ta da u neprocesiranoj hrani dolazi do kontaminacije PAH-ovima iz okoline, a u procesiranoj hrani nastaju tijekom obrade. Kod neprocesirane hrane najznačajniji izvori su biljke, ribe, školjkaši, rakovi i morski plodovi. Kod biljaka do kontaminacije dolazi zbog taloženja PAH-ova iz zraka, iako se mogu apsorbirati iz zemlje ili prirodno sintetizirati, ali to ima zanemariv utjecaj na ukupnu količinu. Lisnato povrće predstavlja značajan izvor PAH-ova u prehrani, posebno ono uzgojeno u blizini prometnica. Biljke bliže prometnicama imaju značajno više količine PAH-ova od udaljenijih pa je, tako, u istraživanjima izmjereno 4,8 – 94 ppb PAH-ova u zelenoj salati. Kod vodenih životinja do kontaminacije dolazi kod onečišćenja voda s industrijskim otpadnim vodama i naftom. Najpodložniji akumulaciji PAH-ova su biljke i životinje vodenoga dna, kao i ribe koje se hrane njima. Uočeno je da ribe lakše metaboliziraju PAH-ove nego mekušci i biljke pa ih zato u njima ima znatno manje. Kod procesiranih namirnica ključnu ulogu u nastanku PAH-ova ima njen kemijski sastav. PAH-ovi najlakše nastaju iz ugljikohidrata bez prisustva kisika (grijanjem škroba na 380° C nastaje 0,7 ppb B[a]P, dok na 650°C nastaje 17 ppb). Mogu nastati i iz aminokiselina i masti, ali trebaju znatno više temperature (gotovo nema sinteze ispod 500° C. Kod dimljenja, PAH-ovi nastaju zbog nepotpunog izgaranja i putem dima ulaze u dimljenu hranu. Koncentracije ukupnih PAH-ova u dimljenome mesu bio je 2,6–29,8 ppb, dok u dimljenoj ribi 9,3–86,6 ppb. Osim dimljenjem, u značajnim količinama nastaju i kod roštiljanja i prženja hrane. Kod tih procesa dolazi do pirolize masti, prilikom čega nastaju PAH-ovi. Najveće količine PAH-ova nastaju kod roštiljanja kad mast ima dodir s otvorenim plamenom. Kava pržena na visokim temperaturama također je izvor PAH-ova, ali se prilikom pripremanja dobije razrijeđena vodena otopina, u kojoj se PAH-ovi slabo otapaju, jer su nepolarni pa ih zato u šalici kuhane kave ima relativno malo. Iako su u navedenim namirnicama najveće količine zabilježenih PAH-ova, procjenjuje se da je najveći unos putem žitarica (otprilike 1/3), u koje dospijevaju i neprocesirano iz zraka i tijekom sušenja žitarica prije skladištenja. Također se procjenjuje da je značajan unos PAH-ova putem ulja (također 1/3) koja su dobivena od sjemenaka sušenih izravnim kontaktom s dimnim plinovima. To je zbog povećanog unosa hrane od žitarica i ulja, s obzirom na ostale namirnice s PAH-ovima.

ZDRAVSTVENI RIZICI

Apsorpcija PAH-ova iz hrane određena je veličinom i lipofilnošću molekule, prisutnosti žuči u probavnome traktu, unesenoj dozi i količini masti u prehrani. Kod eksperimentalnih životinja utvrđeno je da se većina PAH-ova unutar probavnoga trakta apsorbira unutar 2-4 h. Nakon unosa, raspodjeljuju

se podjednako u svim organima, ali najviše se zadržavaju u tkivu bogatom mastima. Tako su nađeni u masnome, mišićnome tkivu te u mozgu, čime se dokazalo da mogu prelaziti krvno–moždanu barijeru, a kasnije je dokazano da može prelaziti i placentu. Da bi PAH-ovi izazvali toksično, mutageno ili karcinogeno djelovanje, potrebna je, prvo, metabolička aktivacija. U stanicama se PAH-ovi metaboliziraju citokromom P450 do epoksida, koji dalje tvore visokoreaktivne elektrofilne metabolite, koji se mogu kovalentno vezati na makromolekule, naročito na proteine i nukleinske kiseline. Nakon prve faze metabolizma, gdje se PAH-ovi prevode u epokside, slijedi druga faza, u kojoj prelaze u glutationske i sulfatne konjugate te glukuronide. Većina se detoksificiranih PAH-ova izbacuje preko žuči u feces, a dio se izbacuje i urinom. Kod eksperimentalnih je životinja dokazana reproduktivna i razvojna toksičnost, imunotoksičnost, hepatotoksičnost, karciongenost te genotoksičnost. Kod oralnog unosa BaP u eksperimentalnim životinjama utvrđeni su tumori u probavnome traktu, jetri, plućima i mliječnim žlijezdama. IARC ih svrstava u više grupa: BaP je svrstan u Grupu 1. (karcinogen za ljude), a ostali su raspoređeni u grupe 2.A, 2.B i 3., ovisno o rezultatima istraživanja.

STRATEGIJE SMANJENJA RIZIKA

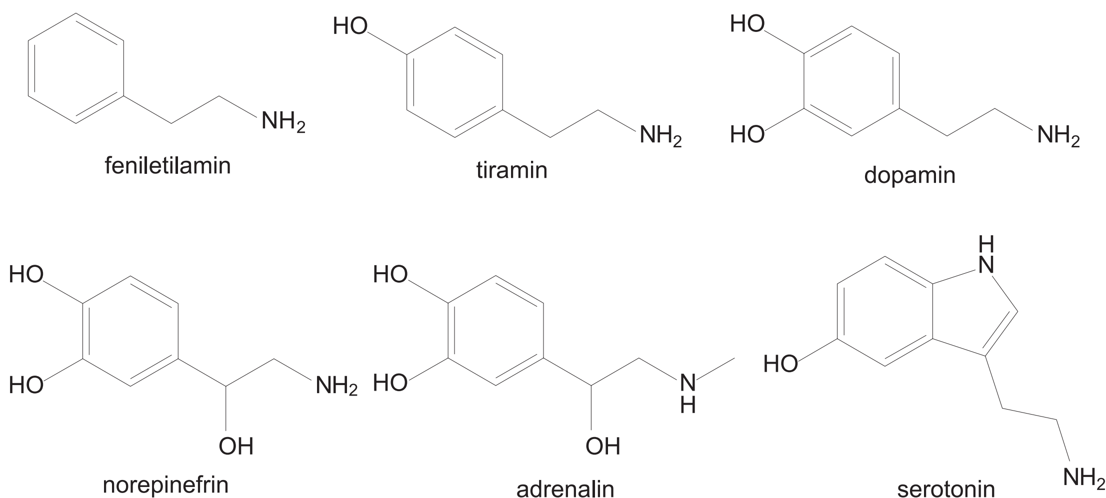
Količina nastalih PAH-ova u hrani je funkcija kemijskoga sastava i temperature pa se oni, reguliranjem tih uvjeta, mogu značajno smanjiti u hrani. Kod dimljenja i roštiljanja važan je i odabir drva kojim se loži pa je tako utvrđeno da hrast, orah, jabuka i joha daju dim s manjim količinama PAH-ova, dok zimzelena drveća, lješnjak, šljiva i topola, proizvode velike količine PAH-ova. Utvrđeno je, također, da korištenje tekućega dima također značajno smanjuje količine PAH-ova u konačnim proizvodima. Kod proizvodnje tekući se dim podvrgava frakcioniranju i pročišćavanju i zbog toga sadrži znatno niže količine PAH-ova, s obzirom na tradicionalno dobiven dim. Druga prednost korištenja tekućega dima je ravnomjerna raspodjela okusa kroz proizvod. Istraživanja konzerviranih dimljenih riba pokazala su, također, da dolazi i do migracije PAH-ova iz ribe u ulje, a kasnije se potvrdilo da dio prelazi i na ambalažu. To se može smatrati pozitivnim svojstvom, jer su to uglavnom dijelovi koji se ne konzumiraju, a smanjuju količine PAH-ova i do 71% u samome proizvodu. Kod hrane pripremljene na roštilju utvrđeno je da se količina PAH-ova povećava s povećanim udjelom masti u namirnicama te duljim i bližim izlaganjem plamenu. Nasuprot tome, priprema hrane na električnim i plinskim roštiljima te posebno dizajniranim roštiljima koji sprječavaju kapanje masti na otvoreni plamen rezultirala je odsutnošću PAH-ova. Kod PAH-ova koji su došli na biljne namirnice taloženjem iz zraka temeljitom higijenom (pranjem) njihova se količina može smanjiti i do 50%. Za analizu PAH-ova u hrani koristi se HPLC s fluorescentnim ili MS/MS detektorom te GS s MS detektorom.

TIRAMIN I VAZOAKTIVNI AMINI

Tiramin i drugi vazoaktivni amini (biogeni amini koji djeluju na krvni tlak – Slika 15.) nastaju u procesu razgradnje aminokiselina biljnoga i životinjskoga podrijetla. Zbog načina nastanka, razmatrani su kao markeri mikrobne kontaminacije i starosti hrane. To su spojevi koje organizam sisavaca može i sam sintetizirati i pomoću kojih regulira krvni tlak.

IZVORI U HRANI

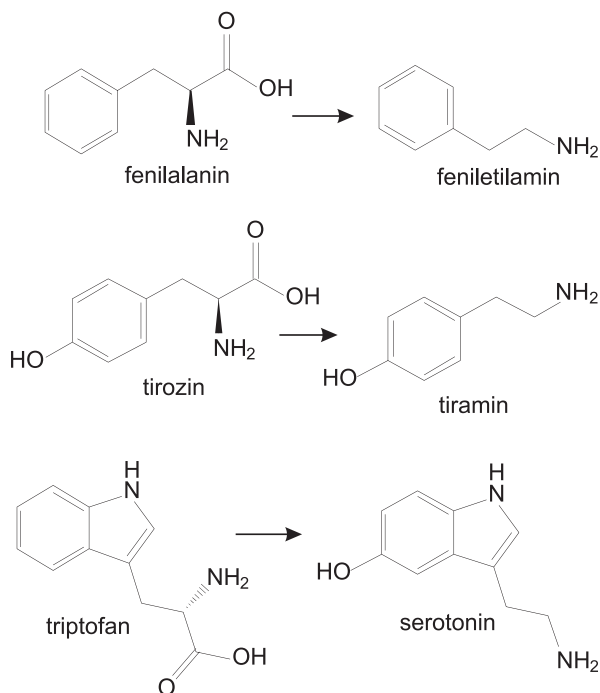
Vazoaktivni amini mogu nastati fermentacijom, tijekom procesiranja ili skladištenja hrane, preko termičke ili enzimatske dekarboksilacije slobodnih aminokiselina (Slika 16.). Neki su aromatski amini poznati po svojem vazokonstriktornome djelovanju (tiramin, triptamin, feniletilamin), a drugi po vazodilatatornome djelovanju (histamin i serotonin). Najznačajniji izvori vazoaktivnih amina su odležani sirevi, fermentirani probiotički napitci, starija crvena vina, pivo, fermentirane kobasice, riba i riblji proizvodi, ekstrakt kvasca, čokolada, kiseli



Slika 15. *– Najznačajniji vazoaktivni amini*

kupus i fermentirani proizvodi od soje. Tragovi vazoaktivnih amina potvrđeni su i u mozgu sisavaca. Sirevi od pasteriziranoga mlijeka imaju manje količine vazoaktivnih amina, s obzirom na sireve od nepasteriziranoga mlijeka. Analizama je potvrđeno da takvi sirevi imaju male količine vazoaktivnih amina, osim kad su čuvani u neprikladnim uvjetima. Stari i tvrdi sirevi često sadrže značajne količine vazoaktivnih amina, dok svježi i meki sirevi obično imaju malo ili uopće nemaju detektabilnih vazoaktivnih amina. Kvaliteta i svježina mlijeka ključni su čimbenici kod nastanka vazoaktivnih amina u mlijeku. Što je mlijeko starije i s višim udjelom mikroorganizama, to će više vazoaktivnih amina biti u konačnome proizvodu. Istraživanjima se utvrdila visoka količina tiramina u odležanome kozjemu siru (2000 mg/kg) i kravljemu siru (300 mg/kg). Osim u sirevima, vazoaktivni amini nastaju i tijekom proizvodnje fermentiranih mliječnih napitaka. Utvrđeno je da bakterije koje se koriste za mliječnokiselu fermentaciju također dekarboksiliraju slobodne aminokiseline. Zanimljivo je da nisu nađeni vazoaktivni amini u jogurtu i kefiru, ali su nađeni u ostalim probiotičkim napitcima. Sva hrana koja ima visok sadržaj proteina i nije pravilno očišćena, procesirana ili skladištena ima šansu za nastanak tiramina i vazoaktivnih amina. Iako nove metode pakiranja produljuju trajnost mesa, nastanak vazoaktivnih amina još je uvijek moguć. Mjereno je vrijeme koje je potrebno za nastanak vazoaktivnih amina u mesu. Kod teletine se količina tiramina znatno povećava nakon devetoga dana nepravilnoga skladištenja, a kod piletine nagli je rast postignut već nakon četiri dana. Kod ribe nastaje više histamina, a manje tiramina. Kod fermentiranih mesnih proizvoda također nastaju vazoaktivni amini, a dodatak natrijevoga sulfita dodatno je povećao njihovu akumulaciju (u fermentiranim je kobasicama utvrđeno 200 mg/kg tiramina). Fermentirane biljne namirnice, poput kupusa, ne pokazuju visoke količine akumuliranih vazoaktivih amina, iako se vidi proporcionalna povezanost između njihove količine i vremena čuvanja. Kod fermentiranih proizvoda od soje, poput

tofua i umaka od soje, također su nađene određene količine vazoaktivnih amina. Kod prepakiranoga lisnatoga povrća je nakon 5 dana došlo od 3 do 8 puta veće akumulacije vazoaktivnih amina. Hrana temeljena na kakaovcu, poput čokolade, također sadrži tiramin i feniletilamin. Izmjereno je od 17 mg/kg do 22 mg/kg feniletilamina, ovisno o količini kakaovca u čokoladi. Od voća se često spominje avokado. Istraživanjima se utvrdilo da svježi avokado ne sadrži značajne količine vazoaktivnih amina, nego stariji i nepravilno skladišteni, koje mogu štetno djelovati tek nakon unosa velikih količina takvih namirnica ili proizvoda od njih. Kod vina i piva nađene su male količine vazoaktivnih amina.



Slika 16. *– Dekarboksilacija slobodni aminokiselina do vazoaktivnih amina*

ZDRAVSTVENI RIZICI

Tiramin se normalno sintetizira kod sisavaca i neizravno povisuje krvni tlak. Monoamin oksidaza (MAO) kontrolira razinu egzogenih i endogenih vazoaktivnih amina. Zbog široke rasprostranjenosti MAO-a u tijelu, vazoaktivni amini koji se unesu prehranom nemaju značajni utjecaj na krvni tlak kod zdravih ljudi. U medicini se MAO inhibitori koriste u liječenju psihijatrijske depresije, a ozbiljni nedostatak je to da takvi lijekovi povećavaju vjerojatnost štetnih hipertenzivnih reakcija u pacijenata. Trovanja vazoaktivnim aminima naročito su moguća kada se uz njih unose i MAO inhibitori, alkohol i kod gastrointestinalnih bolesti. Primjećeni simptomi su povišeni tlak, migrene i, kod težih slučajeva, pucanje kapilara u mozgu i smrt. Biogeni amini, poput tiramina i feniletilamina, smatraju se inicijatorima hipertenzivne krize kod određenih pacijenata te su mogući uzročnici migrene prouzročene prehranom. Pokazalo se da već 3 mg feniletilamina prouzročuje migrene kod 50% ispitanika. Istraživanja su predložila da bi maksimalne količine vazoaktivnih amina trebale varirati između 50 – 100 mg/kg, a doza od 1080 mg/kg tiramina smatra se toksičnom. Precizno određivanje toksičnosti vazoaktivnih amina na pojedince vrlo je teško, jer je toksična doza jako ovisna o mehanizmu detoksikacije u pojedincima. Kod primjene MAO inhibitora čak se i male količine vazoaktivnih amina ne mogu efikasno metabolizirati pa zato dolazi do toksičnih efekata. Putrescin, spermin, spermidin i kadaverin nemaju štetnog utjecaja, ali mogu reagirati s nitritima i tako tvoriti karcinogene nitrozamine.

STRATEGIJE SMANJENJA RIZIKA

Da bi se spriječio nastanak vazoaktivnih amina u mesu, moramo uvijek raditi sa svježim mesom dobre kvalitete, zbog čega je analiza količine vazoaktivnih amina predložena kao indeks kvalitete svježega mesa (kao i kod ostalih namirnica). Najviše koncentracije tiramina izmjerene su u mesu koje je ili čuvano u nepovoljnim uvjetima ili je čuvano dulje od deklariranoga

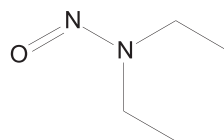
roka trajanja. Kod fermentiranih proizvoda moramo uvijek koristiti čiste kulture, uz praćenje uvjeta fermentacije. Kod korištenja MAO inhibitora, treba paziti na odabir hrane, zbog smanjene mogućnosti detoksifikacije i mogućih komplikacija. Nema zakonski propisanih granica za vazoaktivne amine u hrani, jer zdravstveno ispravna hrana nema klinički značajne količine koje bi mogle štetiti zdravlju zdravih ljudi. Postoje različite metode za analizu vazoaktivnih amina, od starih TLC, CE do modernijih HPLC i GC metoda. Od detektora najčešće se koriste fluorescentni, UV i MS.

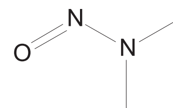
NITROZAMINI

Nitrozamini su skupina spojeva koji nastaju reakcijom nitrita sa sekundarnim i tercijarnim aminima u kiseloj sredini. Najviše ih se može naći u suhomesnatim proizvodima, a ima ih i u duhanu, zelenome čaju, pićima od slada (pivo, viski).

IZVORI U HRANI

Prvi puta se spominju kao toksikanti u hrani 1962., kada su ovce u Norveškoj uginule nakon konzumacije ribljega brašna koje je bilo tretirano s nitritima. Utvrđeno je da su nastali nitrozamini, skupina spojeva koji nastaju reakcijom nitrita i amina, a najpoznatiji su nitrozodietilamin i nitrozodimetilamin (Slika 17.). Nakon toga slijede istraživanja toksičnosti i karcinogenosti nitrozamina iz hrane. Oni, osim izravnim unosom, mogu nastati i reakcijom nitrita s aminima tijekom probave. Nitroziranje sekundarnih amina odvija se kod kiseloga pH, a najbrže je na pH 3,4. Za to su potrebni nitriti, sekundarni ili tercijarni amini i kiseline. Velike se količine nitrita dobivaju redukcijom prehrambenih nitrata pomoću bakterija u ustima i crijevima, koji, zatim, mogu kod kiseloga pH reagirati sa sekundarnim i tercijarnim aminima i tako tvoriti nitrozamine. Velike se količine nitrita unose preko povrća, naročito lisnatoga i korjenastoga, dok se mješavina nitrata, nitrita i nitrozamina unose suhomesnatim dimljenim proizvodima. Reakcije nitrozacije također se odvijaju kod povišene temperature, prilikom pečenja slanine ili šunke. Najviše koncentracije među hranom nađene su u tamnome ili dimljenome pivu (njemački „Rauchbier" 68 μg/L, značajno smanjenje koncentracija nitrozamina nakon promjene procesa sušenja slada), a ima ih i u nekim vrstama viskija, gdje potječe iz istog izvora (slada), ali je izloženost puno manja, jer se troši u značajno manjim količinama, s obzirom na pivo. Nitrozamini u proizvodima od slada nastaju nitrozacijom prisutnih alkaloida s dušikovim oksidima iz sagorijevnih plinova. Od ostale hrane s nitrozaminima najčešće se spominju dimljeni proizvodi (meso i riba), kobasice, sir, zeleni čaj. Neki hlapivi nitrozamini nastaju spontano, tijekom duljega skladištenja, a dio može migrirati i s gume (na ambalaži) koja je u kontaktu s hranom. Hrana nije jedini način unosa nitrozamina, puno viši i značajniji unos je putem duhana. Pušenjem se unose niže količine nego žvakanjem duhana, jer dio ditrozamina ishlapi, ali pušenje doprinosi bržem nastanku nitrozamina u tijelu.





Slika 17. *– Kemijska struktura najznačajnijih nitrozamina*

ZDRAVSTVENI RIZICI

Na pokusnim životinjama dokazana je mutagenost i karcinogenost (karcinomi jetre, respiratornoga sustava, bubrega, urinarnoga trakta, probavnoga trakta i gušterače), a djeluju na različite vrste stanica u pojedinim organima. Neka kar-

cinogena svojstva potvrdile su i epidemiološke studije na ljudima. Od svih vrsta nitrozamina potvrđeni su i neki koji su se pokazali nekarcinogenima i, općenito, nereaktivnima u tijelu. Metaboliziraju se s citokrom P450 sustavom enzima, a glavnina metabolizma odvija se u jetri, iako se mogu metabolizirati i u drugim tkivima. Najodgovorniji za mutagenost su O^6-metilgvaninski adukti, koji prouzročuju GC-AT tranziciju te, ukoliko se ne uklone s O^6-metilgvanin metlitransferazom, dolazi do mutacije. Opasni su, jer mogu prelaziti barijere raspodjele toksikanata, poput placente i krvnomoždane barijere. Zbog prolaza preko placente, smatraju se i reproduktivnim toksikantima. Dokazana je povezanost između tumora mozga kod djece i unosa velikih količina salamurenoga mesa njihovih majki za vrijeme trudnoće. Djeca su najranjivija populacija na njegovo štetno djelovanje pa se kod njih ne preporuča dnevni unos slanine, šunke ili kobasica.

STRATEGIJE SMANJENJA RIZIKA

Zbog različitih izvora nitrozamina u hrani postoje različite metode za njegovo suzbijanje. Kod sušenja slada preporuča se promjena vođenja tehnološkoga procesa, tako da se sušenje odvija grijanim zrakom, umjesto izravnim sagorijevnim plinovima, čime se značajno smanjuje količina nitrozamina (s 50 ppb na 5 ppb). Prije modifikacija, pivo je, uz duhan, bilo jedan od primarnih izvora nitrozamina. Kod salamurenih, sušenih i dimljenih mesnih proizvoda preporuča se smanjenje dodatka nitrita i nitrata u smjesu za salamurenje, a jedino zašto se nitriti još koriste je da su najučinkovitiji u suzbijanju bakterije *Clostridium botulinum,* čime se sprječava botulizam. Preporuka FDA je dodavanje inhibitora sinteze nitrozamina, kao što su askorbati, cistein, galna kiselina, tanini, natrij sulfat i natrij eritrobat te smanjenje dodatka nitrita u smjesi za salamurenje. Pošto je nastanak nitrozamina proporcionalan kvadratu koncentracije nitrita, njihova redukcija značajno smanjuje količine nastalih nitrozamina. Tiocijanati i halogeni ubrzavaju reakciju nitrozamiranja amina, dok askorbinska kiselina i vitamin E inhibiraju reakciju vezujući nitrite. Moguća je primjena γ-zračenja kod konzerviranja mesnih proizvoda, umjesto nitrata i nitrita. Time se, osim smanjenja količine korištenih nitrata i nitrita (iz kojih nastaju nitrozamini), postiže i produljenje roka trajanja.

Za otkrivanje hlapivih nitrozamina koristi se GC-TEA (prema AOAC metodi 982.22 iz 1995.), a nehlapivi nitrozamini mogu se analizirati i na LC/MSu.

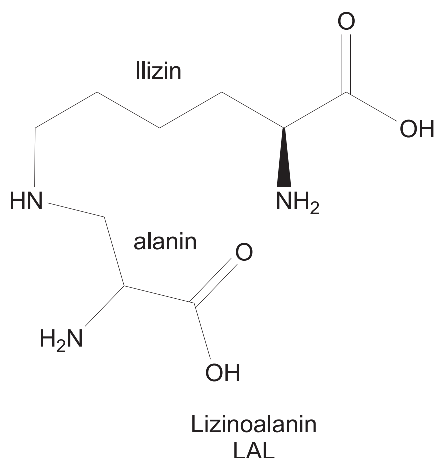
AMINOKISELINSKI DERIVATI

Aminokiselinski derivati uključuju dehidro i unakrsno povezane aminokiseline te D-aminokiseline (prirodno su aminokisleine L-konfigurirane). Nastaju prilikom termičkoga tretiranja proteina u lužnatome mediju. Takav se način procesiranja koristi kod pripreme sojinoga mesa, tortilja i kazeinskih derivata. Aminokiselinski derivati predstavljaju, prvenstveno, metabolički problem, jer nisu orijentirani ili konfigurirani kao prirodno prisutne aminokiseline i njeni derivati pa se zato moraju drugačije metabolizrati. Zbog modifikacije metabolizma, dolazi do nespecifičnih vezanja u organizmu, što može prouzročiti toksične posljedice.

IZVORI U HRANI

Izvori dehidro i unakrsno povezanih aminokiselina su produkti tretiranja bjelančevina lužinama i termička degradacija, što se provodi kod proizvodnje sojinoga mesa i kazeinskih derivata (dječja hrana i enteralni pripravci). Tim procesima nastaju amainokiselinski derivati, poput lizinoalanina (LAL), dehidroalanina, metildehidroalanina, ornitinoalanina, lantionina, histidinoalanina, lantionina i ostalih, a često ih u smjesi prate i D-aminokiseline. Aminokiselinski derivati nastaju i kod druge hrane koja sadrži proteine, a tretira se lužinama ili termički, a najčešće se spominju: proizvodi od žitarica (rezanci, makaroni, tortilje), proizvodi od mahunarki, kazeinski

derivati, mlijeko (svježe < pasterizirano < sterilizirano), dječja hrana temeljena na mlijeku i kazeinskim derivatima, termički tretirani bjelanjci, kolagenski derivati iz životinjskih kostiju, riblje brašno, lutefisk (tradicionalno skandinavsko riblje jelo) i ekstrakt kvasca. Lizinoalanin (Slika 18.) neprirodna je aminokiselina nastala tijekom tretiranja proteina u lužinama. Nastaje adicijom ostatka ε-amino grupe lizina na dvostruku vezu dehidroalanina, koji nastaje β-eliminacijskom reakcijom cisteina, fosfoserina ili glikoserina. Na istome načelu nastaju i ostali aminokislienski derivati. Nastanak lizinoalanina utječe na nutritivnu vrijednost proteina, jer se gubi biorasploživi lizin, cistein i fosfoserin. Uvjeti koji potiču nastanak aminokiselinkih derivata su visok pH, temperatura i vrijeme tretiranja.



Slika 18. *– Kemijska struktura lizinoalanina*

ZDRAVSTVENI RIZICI

Kod metabolizma aminokiselinskih derivata dolazi do komplikacija zbog nedostatka odgovarajućih enzima za razgradnju. LAL se apsorbira u crijevima, a dio neapsorbiranoga razgradi se pomoću crijevne mikroflore do CO_2. Veliki dio apsorbiranoga LAL-a izbacuje se urinom nepromijenjen, dok se dio izbacuje u obliku derivata acetaldehida. Relativna brzina razgradnje kod čovjeka iznosi 70 nmol LAL/g vlažnoga tkiva bubrega, dok ostale eksperimentalne životinje pokazuju više brzine (svinje 100, miševi 145, štakori 185, zečevi 264, japanske prepelice 1551). Niska brzina razgradnje kod ljudi znak je veće osjetljivosti na biološke učinke od ostalih životinja. LAL ima visoki afinitet za bakar i druge metalne ione, a utvrđeno je da inducira nefrotoksičnost. Nastaje prirodno u malim količinama i u našim organima i povezuje se s procesom starenja. Provedenim istraživanjem na eksperimentalnim je životinjama utvrđeno da aminokiselinski derivati prouzročuju nefrotoksičnost i da je smanjena probavljivost takvih aminokiselina, ali toksični su efekti na primatima bili značajno manji. Istraživanja na primatima bila su na manjoj skupini pa bi ih za potvrdu rezultata trebalo ponoviti. Pretpostavlja se da je nefrotoksičnost rezultat deficijencije bakra, kojeg aminokiselinski derivati mogu kelirati u stanicama tubula. Osim bakra, aminokiselinski derivati mogu vezati i druge esencijalne mikroelemente. Praćena je i funkcija bubrega kod dojenčadi koja je hranjena uobičajenom dječjom hranom, za koju se dokazalo da sadrži LAL i nakon 10 dana počela je mikroproteinurija, kao znak smanjene funkcije bubrega.

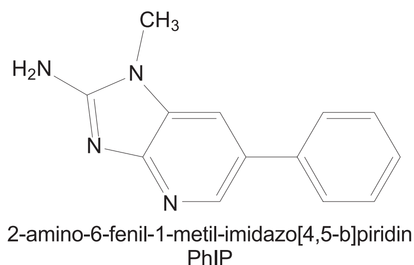
STRATEGIJE SMANJENJA RIZIKA

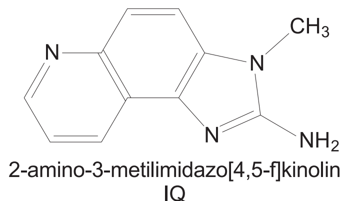
Promjenom formulacija dječje hrane te promjenom uvjeta za dobivanje sojinoga mesa i tortilja može se utjecati na smanjenje nastanka aminokiselinskih derivata. Kod toga je najvažnije probati smanjiti vrijeme tretiranja bjelančevina primjenom visokih tlakova, sniženje temperature tretiranja vakuumom ili sniženje pH vrijednosti tretiranja. Korištenje dodataka, poput askorbinske kiseline, limunske kiseline, glukoze, biogenih amina, aminokiselina sa SH skupinom, može, također, značajno smanjiti nastanak tih derivata. Dodatak tiolnih i sulfitnih iona može inhibirati nastanak unakrsno povezanih aminokiselina na 3 načina. Prvo je djelovanje izravna kompe-

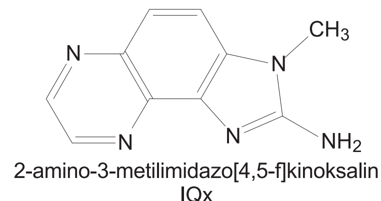
ticija, dodani se nukleofil može povezati s dehidroalaninom, čime se sprječava adicija ε-amino skupine lizina. Drugi je način neizravna kompeticija, gdje može doći do nukleofilnoga napada na disulfidnu vezu u proteinu i oslobađanja dviju SH skupina cisteina, koje onda djeluju kao i u prvome načinu. Treći je način supresija nastanka dehidroalanina. Dodatak cisteina u kukuruz s visokim sadržajem lizina prouzročio je povećanje sadržaja aminokiselinskh derivata, a to se objašnjava mogućom β-eliminacijom cisteina do dehidroalanina ili oksidacijom cisteina do cistina, koji se, zatim, konvertira u dehidroalanin, koji može reagirati s ε-amino skupinom iz lizina i tako tvoriti LAL. Za determinaciju aminokiselinskih derivata mogu se koristiti GC/MS ili LC/MS. Određivanje LAL-a moguće je kvantificirati i pomoću spetrofluorimetije nakon derivatizacije s o-ftalaldehidom ili na HPLCu s UV detektorom nakon derivatizacije s dansil kloridom te HPLCu s fluorescentnim detektorom nakon derivatizacije s 9-fluorenilmetil kloroformatom.

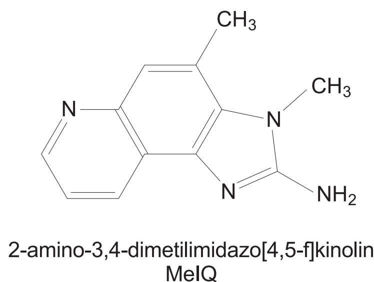
HETEROCIKLIČKI AROMATSKI AMINI

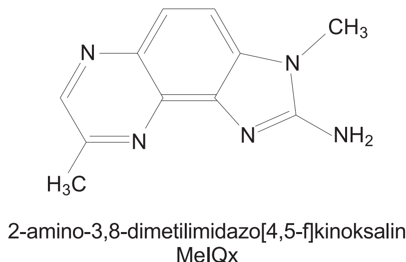
Heterociklički aromatski amini (HAA) produkti su Maillardove reakcije, koji nastaju kod povišene temperature (Slika 19.). Općenito nastaju tijekom grijanja organskih produkata koji sadrže dušikove spojeve, uglavnom proteine. Mogu nastati i aldolnom kondenzacijom iz kreatina, slobodnih aminokiselina i heksoza ili kondenzacijom kreatina s aldehidima, koji su prije reagirali s piridinom ili pirazinom (alkilpiridin slobodni radikal). Prvi puta su identificirani prije 30

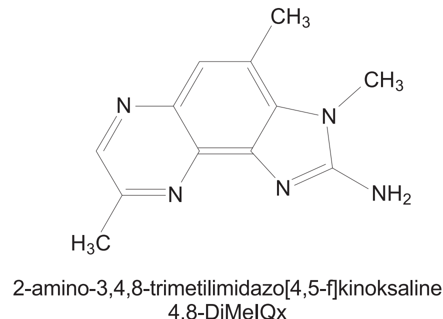












Slika 19. *– Kemijske strukture najčešćih heterocikličkih aromatskih amina*

godina, kada su istraživači pokušavali identificirati karcinogene iz termički tretiranoga mesa. Dijele se na dvije skupine: termički HAA i pirolitički HAA, a razlika među njima je u temperaturi nastanka. Termički HAA nastaju na temperaturama od 100 do 300°C, dok pirolitički nastaju na temperaturama iznad 300°C.

IZVORI U HRANI

Kao i ostali produkti Maillardove reakcije, HAA nastaju tijekom termičkoga tretiranja hrane bogate bjelančevinama. Tako ih najviše nastaje upravo pečenjem i prženjem mesa, ribe i ostalih namirnica bogatih bjelančevinama. Za nastanak HAA potrebni su kreatin ili kreatinin, slobodne aminokiseline i šećeri. Najveće količine HAA dobivaju se prženjem hrane u tavi, potom slijedi roštiljanje, prženje u dubokom ulju i pečenje, dok kuhanjem nastaju jako male količine ili uopće ne nastaju. Najviše količine HAA ostaju u mesnim ekstraktima i temeljcima dobivenim od prethodno prženoga ili pečenoga mesa, a najviše ih nastaje u govedini, slijede piletina i svinjetina. Najveći sadržaj HAA izmjeren je u zapečenoj kori mesa (vanjskome sloju), a u dubljim slojevima mesa te u središtu ih ima ili jako malo ili ih uopće nema (ovisno o debljini mesa i uvjetima pečenja). Dio hlapivih HAA isparava pa mogu ući u tijelo preko dima s pržene hrane. Istraživanjem je utvrđeno da količina nastalih HAA najviše ovisi o vremenu termičkoga tretiranja, temperaturi tretiranja i vrsti mesa (sadržaju prekursora za nastanak HAA). Potvrđeno je, također, da više HAA nastaje obradom mesa u odnosu na biljne i mliječne proizvode.

ZDRAVSTVENI RIZICI

Nakon apsorpcije, HAA se aktiviraju u jetri preko citokroma P450, gdje nastaju N-hidroksilarilamini, koji, kao takvi, mogu tvoriti DNA adukte ili se dalje metaboliziraju u nekoliko različitih toksičnih estera ili reagiraju s glukoronidima i tako se izbacuju iz organizma. Dvadesetak izoliranih HAA iz hrane imaju dokazano genotoksično djelovanje, a neki imaju i potvrđeno karcinogeno djelovanje kod istraživanja na životinjama. Povezuje se s rakom prostate, dojke i debeloga crijeva, ali i pluća (kod kuhara i domaćica koje su često izložene parama pečenoga mesa).

STRATEGIJE SMANJENJA RIZIKA

Da bi se smanjila količina HAA u hrani, treba utjecati na perkursure i uvjete njihova nastanka. Pod uvjetima podrazumijevamo temperaturu i vrijeme termičkoga tretiranja. Što je temperatura i vrijeme tretiranja niže, to se u konačnome proizvodu nalazi manje HAA. Dodatak vitamina E (1% s obzirom na količinu masti) prije termičkoga tretiranja hrane smanjuje nastale HAA i do 70%. Pokazalo se da i dodaci antioksidanasa, polifenola i eteričnog ulja ružmarina također smanjuju količine nastalih HAA nakon termičkoga tretiranja, ali mehanizmi njihovoga djelovanja nisu još razjašnjeni.

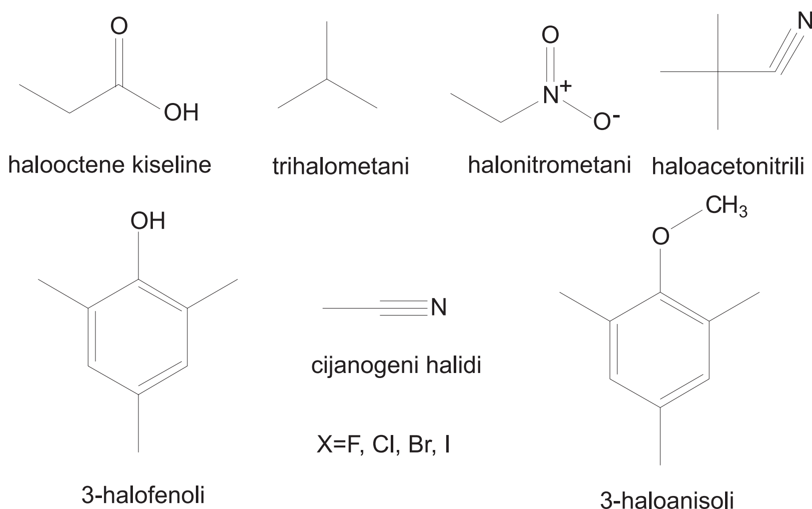
Niske količine (ppb) prisutne u pripremljenoj hrani i kompleksni matriks hrane čini kvantifikaciju HAA teškom. Najčešće se provodi ekstrakcija na SPE kolonama i kvantifikacija na LC/MS-u, LC MS/MS-u ili HPLC-u sa ED, UV-DAD ili Fluorescentnim detektorom.

NUSPRODUKTI DEZINFEKCIJE VODE

Nusprodukti dezinfekcije vode (DBP–od eng. **d**isinfection **b**y **p**roducts) spojevi su nastali reakcijom dezinfekcijskih sredstava i organskih molekula (Slika 20.). Nusprodukti dezinfekcije vode do nedavno su bili „nužno zlo", jer bi do negativnih promjena dolazilo tek višegodišnjim nakupljanjem, a negativni utjecaj ne dezinficirane vode odmah je vidljiv. Noviji procesi prerade i pripreme pitke vode minimiziraju nastanak takvih produkata, bilo uklanjanjem prekursora ili promjenom dezinficijensa.

IZVORI U HRANI

Dezinficijensi uklanjaju patogene mikroorganizme iz pitke vode i služe kao oksidansi u procesu obrade vode. Osim toga, koriste se i za uklanjanje okusa i boje vode, oksidiraju željezo i mangan, poboljšavaju učinkovitost koagulacije i filtracije, sprječavaju rast algi na sedimentacijskim bazenima i filterima i sprječavaju ponovnu kontaminaciju u distribucijskoj mreži. Najčešća dezinfekcijska sredstva koja se danas koriste su klor, kloramini, klor dioksid i ozon. Klor je najčešće upotrebljavan (u obliku natrij ili kalcij hipoklorita), zbog relativno niske cijene i dobroga dezinfekcijskoga djelovanja. Njegovom primjenom nastaje široki spektar DBP-ova, uglavnom halogeniranih spojeva koji potječu iz reakcije slobodnoga klora s prirodno prisutnom organskom tvari (huminske i fulvinske tvari). Glavne skupine DBP-ova koje nastaju kloriranjem su trihalometani, klorirani fenoli, haloketoni, halooctena kiselina i haloacetonitrili, a najviše nastaje trihalometani i halooctena kiselina, koji se smatraju toksičnim pa čak i karcinogenim. Primjenom kloramina nastaju značajno manje količine DBP-a, jer se on puno sporije hidrolizira. Nedostatak primjene kloramina je povećan udio cijanogen klorida, s obzirom na kloriranje. Klor dioksid efikasniji je dezinficijens i oksidans od klora. Pozitivna svojstva primjene su manji nastanak trihalometana, halooctene kiseline i klorofenola, a negativne su nastanak drugih DBP-ova (utvrđeno 40-tak različitih DBP u ppt količinama) i laka redukcija do klora pomoću željeza, mangana i organskih tvari prisutnih u vodi. Može se, također, i oksidirati do klorata sa slobodnim klorom, koji se dodaje kao sekundarni dezinficijens. Ozon je najjači biocid od oksidirajućih tvari. Kad reagira s organskom tvari u vodi, mogu nastati formaldehid, acetaldehid i neke organske kiseline u manjim koncentracijama. Ozon ne tvori halo-spojeve, ali može oksidirati bromide, koji su prirodno prisutni u vodi, do broma, koji, potom, može tvoriti halo-spojeve. Osim same pitke vode, izvori DBP-ova su i svi proizvodi koji se proizvode od takve vode.



Slika 20. *– Kemijska struktura najčešćih nusprodukata dezinfekcije vode*

ZDRAVSTVENI RIZICI

Većinu vrsta DBP-ova IARC je već svrstao po skupinama. U grupu vjerojatnih karcinogena (B1) spada formaldehid, koji u malim količinama nastaje kod ozonizacije. U skupinu mogućih karcinogena (B2) spadaju kloroform, bromodiklormetan, bromoform, dikloroctena kiselina i bromati. Istražena su njihova toksična, karcinogena i gentoksična svojstva. Utvrđeno je da klorati, koji mogu nastati kod dezinfekcije s klor dioksidom, prouzročuju hemolitičku anemiju kod niskih koncentracija, a kod viših mogu rezultirati povećanjem methemoglobina. Neki su se trihalometani pokazali genotoksičnima na Amesovome testu, a kasnije i karcinogeni na eksperimentalnim životinjama (svi su bili karcinogeni za štakore, ali ne i za miševe). Povezuju se s karcinomima urinalnoga trakta, želuca, crijeva, jetre i bubrega. Također je epidemiološkim studijima pokazano da DBP-ovi upućuju na moguću razvojnu toksičnost (više su stope pobačaja i defekta neuralne cijevi kod trudnica s višim unosom DBP-a putem klorirane vode). Svi navedeni zdravstveni rizici DBP-ova u vodi još su uvijek manji, s obzirom na zdravstvene rizike potrošnje ne dezinficirane vode, pa se zato još toleriraju, iako je trend zamjene starih metoda dezinfekcije novima, koje stvarju manje DBP-a ili ih uopće ne stvarju.

STRATEGIJE SMANJENJA RIZIKA

Smanjenje DBP-ova moguće je preko uklanjanja prekursora sinteze DBP-ova ili uklanjanje produkata DBP-ova. Uklanjanje prekursora uključuje uklanjanje što je više moguće organske tvari u vodi prije dezinfekcije. Najučinkovitije se provodi suvremenim membranskim procesima, a moguće je i provedbom flokulacije, sedimentacije i filtracije. Količina prirodne organske tvari u sirovoj vodi ovisi, prvenstveno, o izvoru vode koja se pročišćava. Ako se pročišćavaju podzemne vode, ta je količina stalna, a ako su izvori nadzemne vode onda je količina prirodne organske tvari jako varijabilna, s obzirom na godišnja doba (zimi ima manje organskih tvari u nadzemnim vodama) i na elementarne uvjete (poplave donose velike količine organskih onečišćenja u sirovu vodu). Osim uklanjanja organske tvari, poželjno je uklanjanje prirodno prisutnih halogenih elemenata i njihovih soli u vodi. Uklanjanje već nastalih DBP-ova manje je učinkovito od uklanjanja prekursora. Tu se može primijeniti granulirani aktivirani ugljen, ali nije efikasan kod uklanjanja polarnih i visokomolekularnih DBP-ova. Za uklanjanje hlapivih trihalometana može se koristiti raspršivanje u zraku (aeracija), ali ono nema utjecaja na ostale nehlapive DBP-ove. Provedbom membranske filtracije moguće je dobiti potpuno sterilnu vodu bez organske tvari, u koju se, potom, može dodati klor, kao sekundarni dezinficijens (koji štiti od naknadne kontaminacije u potrošačkoj mreži). Takvim se načinom mora dodavati puno manja količina klora, a on ne stvara haloorganske spojeve, jer su se organski spojevi kompletno uklonili kod membranske filtracije. Nedostatak te metode još je uvijek vrlo visoka cijena membranskih filtera. Detekcija organskih DBP-ova provodi se na GC-MSu, GC-ECDu ili LC/MSu.

OSTACI VETERINARSKIH LIJEKOVA

Ostaci veterinarskih lijekova mogu se naći u mesu, mlijeku, jajima životinja koje su bile tretirane lijekovima zbog liječenja određene bolesti ili se dodaju zbog bržega rasta, većega prinosa mesa, nadzora reprodukcije te umirenja životinja. Ostaci veterinarskih lijekova mogu značajno štetiti potrošačima zbog svoga djelovanja, bilo da je to alergijski, djelovanje na imunitet ili toksično djelovanje zbog fizioloških razlika.

IZVORI U HRANI

Izvori ostataka veterinarskih lijekova proizvodi su životinjskoga podrijetla (meso, riba, jaja, mlijeko), kao i njihove prerađevine. Od lijekova koji se primjenjuju najčešće se spominju antibiotici i hormonski lijekovi. Antibiotici se koriste za liječenje raznih bolesti životinja, a istraživanjima je utvrđen i bolji prirast. Kod životinja se najčešće koriste antibiotici širokoga

spektra djelovanja, poput penicililna, tetraciklina, sulfonamida, fluorokinolina i sl., ali i neki antibiotici koji nisu dopušteni za humanu primjenu (npr. zabranjeni nitrofurani). Hormonski se lijekovi koriste u svrhu bržega rasta i boljega prirasta, kontrole spolne zrelosti (ubrzanje ili odgode parenja, povećanje mliječnosti krava ili produkcije jaja kod nesilica). Korištenje svih oblika hormonskih promotora rasta zabranjeno je u EU od 2006., iako se, zbog teškog otkrivanja, mogu još naći na crnome i sivome tržištu. Osim što se unosom takvih tvari u organizam izravno može poremetiti hormonska ravnoteža ili zbog alergijskoga djelovanja pojedinih antibiotika, oni, također, utječu i na proizvodnju prerađevina od takvih proizvoda. Meso i mlijeko tretirano antibioticima neće dati istu kvalitetu fermentiranih proizvoda kao i netretirani proizvodi, zbog uništavanja dijela ili kompletnog inokuluma za fermentaciju. Zato se mlijeko s ostacima antibiotika ne smije koristiti (niti prihvatiti u mljekare) za proizvodnju fermentiranih mliječnih proizvoda, jer bi se fermentacija usporila ili čak zaustavila, ovisno o koncentraciji antibiotika.

ZDRAVSTVENI RIZICI

Neki ostaci veterinarskih lijekova su genotoksični i karcinogeni za ljude, ali se mogu koristiti na životinjama, zbog razlika u metabolizmu. Također, postoji i opasnost od imunološke reakcije kod ljudi koji su alergični na pojedine antibiotike, što može dovesti do anafilaktičkoga šoka. Osim izravnoga, djelovanja neki antibiotici zbog svoje kemijske strukture (sekundarni i tercijarni amini) mogu reagirati s nitritima iz salamure za meso i tako doprinositi nastanku nitrozamina. Malahitno zelenilo, koje se koristi kod liječenja fungalnih i parazitskih infekcija riba, genotoksično je i karcinogeno za ljude i, unatoč zabranama, može se još naći u ribama i morskim plodovima. Neki egzogeni hormoni mogu prouzročiti reproduktivnu i razvojnu toksičnost, kardiovaskularnu toksičnost, imunotoksičnost. Općenito se smatra da unos egzogenih hormona ne bi trebao prelaziti 1% od endogene proizvodnje, zbog mogućega hormonskoga poremećaja. Tako je utvrđeno da su ostaci dietilstilbestrola u mesu prouzročili feminizacije dječaka i preuranjenoga puberteta u djevojčica. Ostaci hormona, također, mogu utjecati na embrionalni, odnosno fetalni razvoj djeteta. Najosjetljiviji dio populacije na djelovanje hormona su novorođenčad, djeca u pubertetu i žene tijekom i poslije menopauze. Epidemiološkim je studijama utvrđena povezanost unosa crvenoga mesa s većom učestalosti hormonski ovisnih vrsta raka, poput raka dojke i genitalnoga trakta.

STRATEGIJE SMANJENJA RIZIKA

Životinje koje se uzgajaju za meso određeno se vrijeme (ovisno o vrsti lijeka) prije usmrćivanja ne smiju tretirati lijekovima. Kod životinja čije proizvode koristimo (proizvođači mlijeka i jaja) treba posebno oprezno postupati kod liječenja, odnosno, prema potrebi, odbaciti njihove proizvode ili iskoristiti ih na druge načine. Detekcija je različita, s obzirom na vrstu i matriks uzorka te vrstu veterinarskih ostataka koja se istražuje. Najčešće su to kombinacije SPE ili LPE kolona za izolaciju i zatim kvantifikacija na: ELISA, HPLC, HPTLC, Microarray biosenzori, GC/MS ili LC/MSu.

LITERATURA

1. TOKSINI IZ GENETSKI MODFICIRANE HRANE

European Food Safety Authority (2006): Guidance document of the scientific panel on genetically modified organisms for the risk assessment of genetically modified organisms and their products intended for food and feed use. the EFSA Journal 374 1 – 115.

European Food Safety Authority (2006): Guidance document of the scientific panel on genetically modified organisms for the risk assessment of genetically modified plants and derived food and feed. the EFSA Journal 99 1 – 10.

European Food Safety Authority (2008): Safety and nutritional assessment of GM plants and derived food and feed: The

role of animal feeding trials. Food and Chemical Toxicology 46: S2–S70.

European Food Safety Authority (2009): Statistical considerations for the safety evaluation of GMOs: response to the public consultation. EFSA Journal 340 1 – 37.

European Food Safety Authority (2010): Scientific opinion on statistical considerations for the safety evaluation of GMOs, EFSA Panel on Genetically Modified Organisms (GMO), EFSA Journal 8 1 – 59.

European Food Safety Autority (2009): EFSA Actions On Council Of The European Union Conclusions on Genetically Modified Organisms, EFSA, Parma.

Ewen, S. W. B., Pusztai, A. (1999): Effect of diets containing genetically modified potatoes expressing Galanthus nivalis lectin on rat small intestine. The Lancet 354 1353 – 1354.

Food standards Australia New Zeland (2005): GM foods, safety assessment of genetically modified foods. 1.th Edition. Food Standards Australia New Zeland, Canberra.

König, A., Cockburn, A., Crevel, R. W. R., Debruyne, E., Grafstroem, R., Hammerling, U., Kimber, I., Knudsen, I., Kuiper, H. A., Peijnenburg, A. A. C. M., Penninks, A. H., Poulsen, M., Schauzu, M., Wal, J. M. (2004): Assessment of the safety of foods derived from genetically modified (GM) crops. Food and Chemical Toxicology 42 1047–1088.

Pravilnik (2008.) o uvjetima i postupku izdavanja dopuštenja za stavljanje genetski modificirane hrane ili genetski modificirane hrane za životinje prvi puta na tržište Republike Hrvatske i zahtjevima koji se odnose na sljedivost, posebno označavanje genetski modificirane hrane i genetski modificirane hrane za životinje 110, Zagreb (NN 110/08).

Pravilnik (2008.) o uvjetima monitoringa utjecaja genetski modificiranih organizama ili proizvoda koji sadrže i/ili se sastoje ili potječu od genetski modificiranih organizama i njihove uporabe 110, Zagreb (NN 110/08).

Uredba (2008.) o razini genetski modificiranih organizama u proizvodima ispod koje proizvodi koji se stavljaju na tržište ne moraju biti označeni kao proizvodi koji sadrže genetski modificirane organizme 92, Zagreb (NN 92/08).

Zakon (2005.) o Genetski modificiranim organizmima 70, Zagreb (NN 70/05).

2. AKRILAMID

Besaratinia, A, Pfeifer, G. P. (2005): DNA adduction and mutagenic properties of acrylamide. Mutation Research 580 31–40.

Claus, A., Carle, R., Schieber, A. (2008): Acrylamide in cereal products: A review. Journal of Cereal Science 47 118 – 133.

European Food Safety Authority (2009): Results on the monitoring of acrylamide levels in food. The EFSA Scientific Report 285 1-26.

Pedreschi, F., Kaack, K., Granby, K.,Troncoso, E. (2007): Acrylamide reduction under different pre-treatments in French fries. Journal of Food Engineering 79 1287–1294.

Skog, K., Alexander, J. (2006): Acrylamide and other hazardous compounds in heat-treated foods. 1.st Edition. CRC-Press, England.

Zhang, Y., Zhang, G., Zhang, Y. (2005): Occurrence and analytical methods of acrylamide in heat-treated foods Review and recent developments. Journal of Chromatography A. 1075 1–21.

3. FURAN

Crews, C., Castle, L. (2007): A review of the occurrence, formation and analysis of furan in heat-processed foods. Trends in Food Science & Technology 18 365-372.

European Food Safety Authority (2009): Consumer Exposure to Furan From Heat-Processed Foods and Kitchen Air. Scientific / Technical report submitted to EFSA.

European Food Safety Authority (2009): Results on the monitoring of furan levels in food, the EFSA scientific report 304 1-23.

Vranová, J., Ciesarová, Z.(2009): Furan in food – a review. Czech Journal of Food Science 27 1–10.

Yaylayan, V. A. (2006): Precursors, Formation and Determination of Furan in Food. Journal of Consumer Protection and Food safety 1 5-9.

4. PRODUKTI OKSIDACIJE MASTI I ULJA

Casimie, C. A., Min, D. B. (2008): Food lipids: Chemistry, nutrition and biotechnology. 3rd Edition. CRC-press, USA.

Choe, E., Min, D. B. (2006): Mechanisms and factors for edible oil oxidation. Comprehesive Reviews in Food Science and Food Safety 5 169-186.

Štefan, L., Tepšić, T., Zavidić, T., Urukalo, M., Tota, D., Domitrović, R. (2007.): Lipidna peroksidacija – uzroci i posljedice. Medicina 43 84-93.

5. TRANS MASNE KISELINE

Dijkstra, A. J., Hamilton, R. J., Hamm, W. (2008): Trans Fatty Acids. 1.st Edition. Blackwell Publishing Ltd. USA.

European Food Safety Authority (2004): Opinion of the Scientific Panel on Dietetic Products, Nutrition and Allergies on a request from the Commission related to the presence of trans fatty acids in foods and the effect on human health of the consumption of trans fatty acids The EFSA Journal 81 1-49.

Larque, E., Zamora, S., Gill, A. (2001): Dietary trans fatty acids in early life: a review. Early Human Development 65 S31-S41.

Wandall, B. (2008): The controversy over trans fatty acids: Effects early in life. Food and Chemical Toxicology 46 3571-3579.

6. KLOROPROPANOLI

Baer, I., De La Calle, B., Taylor, P. (2010): 3-MCPD in food other than soy sauce or hydrolysed vegetable protein (HVP). Analytical and Bioanalytical Chemistry 396 443–456.

7. ALKOHOLI

Center for the Evaluation of Risk to Human Reproduction (2004): NTP-CERHR expert panel report on thr reproductive and developmental toxicity of methanol. Reproductive Toxicology 18 303-390.

Hou, C. Y., Lin, Y. S., Wang, Y. T., Jiang, C. M., Wu, M. C. (2008): Effect of storage conditions on methanol content of fruit and vegetable juices. Journal of Food Composition and Analysis 21 410-415.

International Agency for Research on Cancer (2006): Alcohol and Cancer. Lancet Oncology 7 149-156.

Lerici, C. R., Manzocco L., Anese M. (1999): Ethanol in food: liquid - vapour partition in model systems containing Maillard reaction products. Food Research International 32 429-432.

Peters, T. J. (2005): Alcohol misuse, a european perspective. 1.st Edition. Harwood Academic Publishers, Amsterdam.

Pravilnik (2005.) o analitičkim metodama za jaka alkoholna i alkoholna pića 138, Zagreb (NN 138/05).

Pravilnik (2009.) o jakim alkoholnim pićima 61, Zagreb (NN 61/09).

Zakhari, S. (2006): Overview: How is alcohol metabolized by the body. Alcohol research & health 29 (4) 245-254.

8. ETIL KARBAMAT

European Food Safety Authority (2007): Opinion of the Scientific Panel on Contaminants in the Food chain on a request from the European Commission on ethyl carbamate and hydrocyanic acid in food and beverages. The EFSA Journal 551 1-44.

9. POLICIKLIČI AROMATSKI UGLJIKOVODICI

Chen, B. H. (1997): Analysis, Formation and Inhibition of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Food. Journal of Food and Drug Analysis 5 (1), 25-42.

European Food Safety Authority (2008): Scientific Opinion of the Panel on Contaminants in the Food Chain on a request from the European Commission on Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Food. The EFSA Journal 724, 1-114.

Perugini, M., Visciano, P., Giammarino, A., Manera, M., Di Nardo, W., Amorena M. (2007) Polycyclic aromatic hidrocarbons in marine organisms form the Adriatic Sea, Italy. Chemosphere 66 1904-1910.

Phillips, D. H. (1999): Polycyclic aromatic hydrocarbons in the diet. Mutation Research 443, 139-147.

Xue, W., Warshawsky, D. (2005): Metabolic activation of polycyclic and heterocyclic aromatic hydrocarbons and DNA damage. Toxicology and Applied Pharmacology 206 73-93.

10. TIRAMIN I VAZOAKTIVNI AMINI

Broadley, K. J. (2010): The vascular effects oft race amines and amphetamines. Pharmacology & Therapeutics 125 363-375.

McCabe-Sellers, B. J., Staggs, C. G., Bogle, M. L. (2006): Tyramine in foods and monoamine oxidase inhibitor drugs: A crossroad where medicine, nutrition, pharmacy, and food industry converge. Journal of Food Composition and Analysis 19 S58-S65.

Önal, A. (2007): A review: Current analytical methods for the determination of biogenic amine sin food. Food Chemistry 103 1475-1486.

Suzzi, G., Gardini, F. (2003): Biogenic amines in dry fermented sausages: a review. International Journal of Food Microbiology 88 41-54.

11. NITROZAMINI

Ahn, H. J., Kim, J. H., Jo, C., Lee, C. H., Byun M. W. (2002): Reduction of Carcinogenic N-Nitrosamines and Residual Nitrite in Model System Sausage by Irradiation. Journal of Food Chemistry and Toxicology 67 (4) 1370-1373.

Bartsch, H., Montesano, R. (1984): relevance of nitrosamines to human cancer. Carcinogenesis 5 (11) 1381-1393.

Lijinsky, W. (1999): N-Nitroso compounds int he diet. Mutation Research 443 129-138.

Stuff, J. E., Goh, E. T., Barrera, S. L., Bondy M. L., Forman M. R. (2009): Construction of an N-nitroso database for assessing dietary intake. Journal of Food Composition and Analysis 22S S42-S70.

Tannenbaum, S. R., Wishnok, J. S., Leaf, C. D. (1991): Inhibition of nitrosamie formation by ascorbic acid. The American Journal of Clinical Nutrition 53 247S-250S.

12. AMINOKISELINSKI DERIVATI

Boschin, G., D'Agostina, A., Rinaldi, A., Arnoldi, A. (2003): Lysinoalanine Content of Formulas for Enteral Nutrition. Journal of Dairy Science 86 2283-2287.

Chang, H. M., Tsai, C. F., Li, C. F. (1999): Inhibition of lysinoalanine formation in alkali-pickled duck egg (Pidan). Food Research International 32 559-563

Faist, V., Drusch, S., Kiesner, C., Elmadfa, I., Erbersdobler, H. F. (2000): Determination of lysinoalanine in foods containing milk protein by high-performance chromatography after derivatisation with dansyl chloride. International Dairy Journal 10 339-346.

Friedman, M. (1999): Chemistry, biochemistry, nutrition, and microbiology of lysinoalanine, lanthionine, and histidinoalanine in food and other proteins. Journal of Agricultural and Food Chemistry 47 (4) 1295-1319.

Kawamura, Y., Hayashi, R. (1987): Lysinoalanine-degrading enzymes of various animal kidneys. Agricultural and Biological Chemistry 51 (8) 2289-2290.

13. HETEROCIKLIČKI AROMATSKI AMINI

Alaejos, M. S., Pino, V., Alfonso, A. M. (2008): Metabolism and toxicology of heterocyclic aromatic amines when consumed in diet: Influence of the genetic susceptibility to develop human cancer. A review. Food Research International 41 327-340.

Balogh, Z., Gray, J. I., Gomaa, E. A., Booren, A. M.(2000): Formation and Inhibition of Heterocyclic Aromatic Amines in Fried Ground Beef Patties. Food and Chemical Toxicology 38 395-401.

Kaderlik, K.R., Mulder, G.J., Shaddock, J.G., Casciano, D.A., Teitel,C.H., Kadlubar, F.F. (1994): Effect of glutathione depletion and inhibition of glucuronidation and sulfation on 2-amino-1-methyl-6-phenylimidazo[4,5-b]pyridine (PhIP) metabolism, PhIP±DNA adduct formation and unscheduled DNA synthesis in primary rat hepatocytes. Carcinogenesis 15 1711-1716.

Pfau, W., Martin, L. F., Cole, K. J., Venitt, S., Phillips, D. H., Grover, P. L., Marquardt, H. (1999): Heterocyclic aromatic amines induce DNA strand breaks and cell transformation. Carcinogenesis 20 (4) 545-551.

Schut, H. A. J., Snyderwine, E. G.(1999): DNA adducts of heterocyclic amine food mutagens: implication for mutagenesis and carcinogenesis. Carcinogenesis 20 (3) 353-368

Sinha, R., Rothman, N., Salmon, C. P., Knize, M. G., Brown, E. D., Swanson, C. A., Rhodes, D., Rossi, S., Felton, J. S., Levander, O. A. (1998): Heterocyclic amine content in beef cooked by different methods to varying degrees of doneness and gravy made from meat drippings. Food and Chemical Toxicology 36 279-287.

Skog, K. (2002): Problems associated with the determination of heterocyclic amines in cooked foods and human exposure. Food and Chemical Toxicology 40 1197-1203.

Skog, K. I., Johansson, M. A. E., Jägerstad, M. I. (1998): Carcinogenic heterocyclic amines in model systems and cooked foods: a review on formation, occurrence and intake. Food and Chemical Toxicology 36 879-896.

14. NUSPRODUKTI DEZINFEKCIJE VODE

Agus, E., Voutchkov, N., Sedlak, D.L. (2009): Disinfection by-products and their potential impact on the quality of water produced by desalination systems: A literature review. Desalination 237 214-237.

Chowdhury, S., Champagne, P., McLellan, P. J. (2009): Models for predicting disinfection by-product (DBP) formation in drinking waters: A chronological review. Science of the Total Environment 407 4189-4206.

Nieuwenhuijsen, M. J., Martinez, D., Grellier, J., Bennett, J., Best, N., Iszatt, N., Vrijheid, M., Toledano, M. B. (2009): Chlorination Disinfection by-products in drinking water and congenital anomalies: review and meta-analyses. Environmental Health Perspectives 117 (10) 1486-1493

Richardson, S. D., Plewa, M. J., Wagner, E. D., Schoeny, R., DeMarini, D. M. (2007): Occurrence, genotoxicity, and carcinogenicity of regulated and emerging disinfection by-products in drinking water: A review and roadmap for research. Mutation Research 636 178 – 242.

Sadiq, R., Rodriguez, M. J. (2004): Disinfection by-products (DBPs) in drinking water and predictive models for their occurence: a review. Science of the Total Environment 321 21-46.

Sun, Y. X., Wu, Q. Y., Hu, H. Y., Tian, J. (2009): Effect of ammonia on the formation of THMs and HAAs in secondary effluent chlorination. Chemosphere 76 631-637.

Villanueva, C. M., Cantor, K. P., Grimalt, J. O., Malats, N., Silverman, D., Tardon, A., Garcia-Closas, R., Serra, C., Carrato, A.,

Castano-Vinyals, G., Marcos, R., Rothman, N., Real, F. X., Dosemeci, M., Kogevinas, M. (2006): Bladder cancer and exposure to water disinfection by-products through ingestion, bathing showering, and swimming in pools. American Journal of Epidemiology 165 (2) 148-156.

15. OSTACI VETERINARSKIH LIJEKOVA

Pravilnik (2005.) o najvišim dopuštenim količinama ostataka veterinarskih lijekova u hrani 29, Zagreb (NN 29/05).

Stolker, A. A. M., Brinkman, U. A. Th. (2005): Analytical strategies for residue analysis of veterinary drugs and growth-promoting agents in food-producing animals – a review. Journal of Chromatography A 1067 15-53.

Toldra, F., Reig, M. (2006): Methods for rapid detection of chemical and veterinary drug residues in animal foods. Trends in Food Science & Technology 17 482-489.

Watson, D. H. (2004): Pesticide, veterinary and other residues in food. 1.th Edition. Woodhead Publishing Limited, England.

Zeleny, R., Ulberth, F., Gowik, P., Polzer, J., Van Ginkel, L. A., Emons, H. (2006): Develpoing new refernce materials for effective veterinary drug-residue testing in food-producing animals. Trends in Analytical Chemistry 25 (9) 927-936.

LITERATURA KOJA POKRIVA VIŠE POGLAVLJA:

Anderson, B., De Peyster, A., Gad, S. C., Hakkinen, P. J. B., Kamrin, M., Locey, B., Mehendale, H. M., Pope, C., Shugart, L., Wexler, P. (2005): Encyclopedia of Toxicology. 2.nd Edition. Academic Press USA.

Committe on Food Chemicals Codex (2004): Food Chemical Codex. 5.th Edition. National Academy Press, Washington.

De Vries, J. (1996): Food Safety and Toxicity. 1.th Edition. CRC-Press USA.

Hayes A. W. (2008): Principles and Methods of Toxicology, 5.th Edition. CRC-Press USA.

Jägerstad, M., Skog, K. (2005): Genotoxicity of heat-processed foods. Mutation Research 574 156–172.

Jakszyn, P., Agudo, A., Ibanez, R., Garcia-Closas, R., Pera, G., Amiano, P., Gonzelez, C. A. (2004): Development of a Food Database of Nitrosamines, Heterocyclic Amines, and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. Journal of Nutrition 134 2011–2014.

Klapec, T. (2008.): Osnove toksikologije s toksikologijom hrane. 2. izdanje, Prehrambeno – tehnološki fakultet, Osijek.

Kotsonis, F. N., Mackey, M. A. (2005): Nutritional Toxicology. 2.nd Edition. Taylor & Francis Inc. London.

Omaye, S. T. (2004): Food and Nutritional Toxicology. 1th Edition. CRC-Press USA.

Pravilnik (2005.) o toksinima, metalima, metaloidima te drugim štetnim tvarima koje se mogu nalaziti u hrani 16, Zagreb (NN 16/05).

Pravilnik (2008.) o najvećim dopuštenim količinama određenih kontaminanata u hrani 154, Zagreb (NN 154/08).

Shibamoto, T., Bjeldane,s L. F. (2009): Introduction to Food Toxicology. 2.nd Edition. Academic Press USA.

ONEČIŠĆIVAČI IZ MATERIJALA I PREDMETA U DODIRU S HRANOM

Predmeti opće uporabe, odnosno materijali od kojih su izrađeni ti predmeti, dio su našega svakodnevnoga života. „Mi nosimo te tzv. skrojene materijale, pijemo i jedemo iz njih, spavamo između njih, sjedimo, stojimo i hodamo po njima, stišćemo ih i okrećemo; uz njihovu pomoć čujemo razne zvukove i vidimo na daljinu u vremenu i prostoru, živimo u kućama i vozimo automobile napravljene većinom od tih materijala". Materijali i predmeti koji dolaze u neposredan dodir s hranom spadaju u predmete opće uporabe, koji su u Hrvatskoj regulirani propisima o zdravstvenoj ispravnosti. Točnije, zdravstvena ispravnost, kao i opći uvjeti stavljanja na tržište predmeta opće uporabe, regulirani su Zakonom o predmetima opće uporabe, Pravilnikom o materijalima i predmetima koji dolaze u neposredan dodir s hranom i Pravilnikom o zdravstvenoj ispravnosti predmeta široke potrošnje, koji nije predmetom ovoga Priručnika.

Materijalima, u smislu Pravilnika o zdravstvenoj ispravnosti materijala i predmeta koji dolaze u neposredan dodir s hranom, smatraju se metali i njihove slitine, emajl, cement, keramika i porculan, staklo, polimerni materijali (plastika, uključujući lakove, premaze i prevlake, celuloza i elastomeri), drvo, uključujući i pluto te tekstil. Predmetima se, u smislu ovoga Pravilnika, smatraju posuđe, pribor, oprema i uređaji te ambalaža koja se rabi u poslovanju s hranom. Valja naglasiti da to područje obuhvaća i cijevi i opremu koja služi za transport vode za piće, budući da je voda za piće isto tako hrana. Osnovu materijala i predmeta za neposredan

dodir s hranom čine antropogene ili prirodne organske makromolekularne supstancije te anorganski materijali. Prosječnom potrošaču do prije nekoliko godina prvenstveno je bilo da hrana koju kupuje bude zdravstveno ispravna, pri čemu je na njega ambalaža, kao i posuđe, pribor i oprema u kojoj se priprema hrana, imala samo marketinški utjecaj kod odabira. Promatrajući tu činjenicu sa stajališta zdravstvene ispravnosti, takav je pristup pogrešan, budući da materijali i predmeti koji dolaze u neposredan dodir s hranom nisu nereaktivni te različitim interakcijama s hranom ili okolišem izravno mogu utjecati na zdravstvenu ispravnost hrane. U posljednje vrijeme takav se trend mijenja, jer hranu koja je zapakirana u ambalažu treba promatrati kao cjelinu, odnosno kao kompletan proizvod, što je vrlo bitno kod odabira optimalne vrste ambalaže. Taj trend, kao i važnost područja materijala i predmeta koji dolaze u neposredan dodir s hranom, potvrđuje i veliki broj EU propisa za različite vrste materijala i predmeta koji do prije nekoliko godina uopće nisu postojali, dok je zakonodavstvo za hranu (uključuje i vodu za piće) obuhvaćeno gotovo u potpunosti i samo se nadograđuje.

Uzimajući u obzir zdravstveni, ali i ekološki aspekt materijala i predmeta koji dolaze u neposredan dodir s hranom, potrošači postaju sve zahtjevniji, a posljedica toga je industrijska ekspanzija ambalaže na tržištu te pojava novih vrsta materijala. Pritisci potrošača na proizvođače materijala i predmeta koji dolaze u neposredan dodir s hranom, rezultirali su sve strožom kontrolom, sustavom kvalitete, kao i poštivanjem dobre proizvođačke prakse (GMP) u proizvodnji tih materijala, bez čega bi danas bilo gotovo nemoguće opstati na tržištu ambalaže. Moderna ambalažna industrija datira još od 1810. godine, kada je francuski farmaceut Nicolas Appert izumio postupak konzerviranja. Današnji su trendovi rezultirali razvojem novih tehnologija pakiranja, kao i pojavom aktivne i inteligentne ambalaže te recikliranim i biorazgradljivim materijalima. Kada govorimo o biorazgradljivim polimernim materijalima, odnosno njihovoj primjeni u ambalažnoj industriji, osnovno svojstvo o kojem se govori je njihova biorazgradljivost. Aktivni i inteligentni materijali i predmeti definirani su Pravilnikom o zdravstvenoj ispravnosti materijala i predmeta koji dolaze u neposredan dodir s hranom, odnosno Uredbom 450/2009/EZ (Regulation (EC) No 450/2009 2009). Pritom:

- pod *aktivnim materijalima i predmetima* smatraju se materijali i predmeti kojima se zapakiranoj hrani produžuje rok trajanja ili održava ili poboljšava stanje; njihova je svrha da namjerno sadrže sastojke koji otpuštaju ili apsorbiraju tvari u ili iz zapakirane hrane ili okoline koja okružuje hranu.

- pod *inteligentnim materijalima i predmetima* smatraju se materijali i predmeti koji prate stanje zapakirane hrane ili okoline u kojoj se hrana nalazi. Zdravstveni rizik aktivnih i inteligentnih materijala i predmeta za neposredan dodir s hranom u odnosu na one koji to nisu svakako je mogućnost da ne obavljaju svoju funkciju na pravi način, odnosno na način kako je to propisano od strane proizvođača. Osim neobavljanja funkcije za koju su namijenjeni, rizik za prosječnoga potrošača prijeti i od mogućnosti neadekvatnog obilježavanja (obavijesti o proizvodu) tih proizvoda, kao i načina uporabe. Kada se govori o recikliranim materijalima, kao i o oporabi s gledišta održivoga razvitka, onda su u posljednjih nekoliko godina u tome području zabilježeni najveći pomaci kod polimernih materijala, pri čemu zaštita potrošača mora biti na prvome mjestu. Inače, termin *oporaba* u tehničkome smislu podrazumijeva ponovnu uporabu. Prilikom oporabe amba-

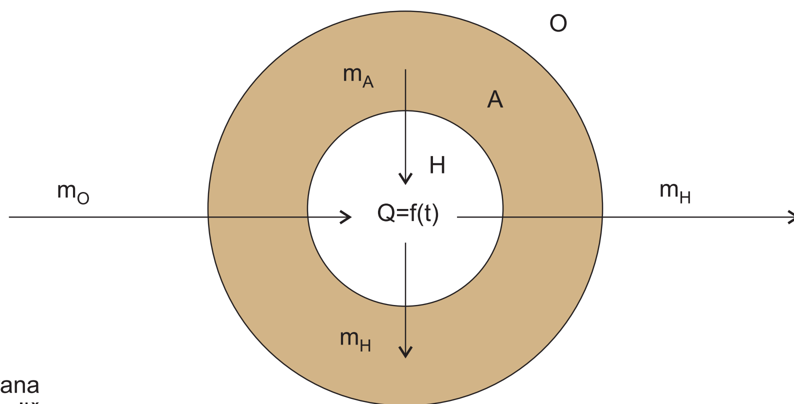
lažnih materijala postoje određena ograničenja. Nijedna se tvar ne može potpuno oporabiti (ni beskonačno).

Materijali i predmeti, ukoliko su inertni i dolaze u neposredan dodir s hranom, kao takvi ne utječu na zdravstvenu ispravnost hrane. Međutim, to vrlo često nije slučaj zbog interakcija s okolišem ili hranom.

Termin interakcije u ovome slučaju objedinjuje ukupnu sumu svih prijenosa tvari iz ambalaže u hranu, kao i prijenos tvari u obrnutome pravcu iz hrane u ambalažu, što je prikazano na Slici 1. Te interakcije uključuju čitav niz kemijskih reakcija koje mogu utjecati na kvalitetu hrane, koja je prikazana kao funkcija vremena, kao i na zdravstvenu ispravnost ambalaže, što sve zajedno, u konačnici, može nepovoljno utjecati na zdravlje ljudi.

Prijenos ukupne količine tvari iz ambalaže u hranu naziva se globalna migracija. Prijenos tvari iz sadržaja u ambalažu naziva se *scalping*. Globalna je migracija, zapravo, prijenos tvari iz vanjskog izvora u hranu sub-mikroskopskim procesima, pri čemu se još koristi i izraz otpuštanje tvari u hranu. Kemijska migracija je difuzijski proces, vođen pod kinetičkom i termodinamičkom kontrolom, a opisana je matematičkim modelom difuzije iz Fickovoga zakona. Općenito, bilo koja vrsta materijala ili predmeta koji dolaze u neposredan dodir s hranom može biti izvor kemijske migracije. Difuzijski proces je funkcija temperature, vremena, količine migranta prisutne u materijalu te koeficijenta raspodjele. Migraciju na osnovi Fickovoga zakona moguće je teorijski izračunati, pri čemu ti izračuni u svakome slučaju pomažu kako bi se dobile što točnije informacije vezane za procjene izloženosti zdravlja ljudi pojedinim supstancijama.

Kinetička dimenzija migracije određuje brzinu migracije, dok termodinamička dimenzija migracije određuje u kojoj će mjeri doći do prijenosa tvari kada sustav dosegne ravnotežno stanje. Globalna migracija temeljna je analiza kod ispitivanja



Slika 1. *– Prijenos tvari u zapakiranoj hrani (Baner i Piringer, 2008.).*

materijala i predmeta koji dolaze u neposredan dodir s hranom, posebice onih izrađenih od plastike. Porastom temperature raste i migracija, budući da se brzina kemijske reakcije povećava s temperaturom. Pritom, analiza migracije tijekom 10 dana pri temperaturi od 40˚C simulira čuvanje hrane pri sobnoj temperaturi tijekom neograničenoga vremenskoga perioda. Izraz ekstrakcija, koji se vrlo često zamjenjuje izrazom migracija, opisuje vrlo intenzivne interakcijske procese s ambalažom, kada otapalo prodre u ambalažu, izazivajući bubrenje ambalaže, pri čemu dolazi do značajnijih, čak i ekstremnih, promjena mehaničkih i difuzijskih svojstava ambalaže.

Pojam specifična migracija odnosi se na migraciju identificirane toksične tvari. Kod tih ispitivanja umjesto hrane koriste se modelne otopine (3% octena kiselina, destilirana voda, maslinovo ulje, etanol, izo-oktan, modificirani fenilenoksid) koje simuliraju vrstu hrane (kisela, neutralna, masna) s kojom je površina materijala u neposrednome dodiru. Globalna migracija trebala bi predstavljati sumu svih specifičnih migracija iz nekoga materijala, što u praksi gotovo nikad nije slučaj. Specifičnom migracijom zakonski je obuhvaćeno oko 400 onečišćivača (metali, monomeri, dodatci itd.) za različite vrste materijala, dok se smatra da ih ima još više od 3000 potencijalnih koji mogu utjecati na zdravstvenu ispravnost hrane, pri čemu se najveći dio ograničenja maksimalno dopuštenih vrijednosti specifične migracije odnosi na polimerne materijale. Onečišćivači, koji prije nego što dođu na pozitivnu listu tvari koje se mogu koristiti u proizvodnji materijala i predmeta za neposredan dodir s hranom, moraju proći stroge toksikološke evaluacije od strane znanstvenog odbora EU. Za neke od tih onečišćivača najčešće vrijede ograničenja u pogledu specifične migracije (SML) ili ograničenja najviše dopuštene količine tvari u gotovome materijalu ili proizvodu (Qm). Za onečišćivače koji imaju posebice nepovoljan utjecaj za ljudsko zdravlje vrijedi ograničenje da ih se uopće ne smije otkriti u hrani ili modelnoj otopini priznatom analitičkom metodom.

Količina toksične tvari koja je migrirala u hranu može se izračunati:

- migracijskim testom s modelnim otopinama hrane u uvjetima vremena i temperature koji su stroži od onih u stvarnoj primjeni.
- provođenjem migracijskoga testa, dok migracija u hranu ili modelnu otopinu ne bude 100%
- matematičkim modeliranjem, odnosno procjenom prijenosa tvari iz materijala u hranu

Zaključno, najčešće potencijalne kemijske opasnosti iz materijala i predmeta koji dolaze u neposredan dodir s hranom mogu nastati zbog:

- pogrešaka koje se javljaju u tehnološkim procesima proizvodnje materijala i predmeta za neposredan dodir s hranom
- krivog odabira pojedine vrste materijala za vrstu hrane (kisela, masna, neutralna) s kojom dolazi u neposredan dodir
- zlouporabe materijala, odnosno predmeta koji dolaze u neposredan dodir s hranom od strane potrošača (reciklirani, aktivni i inteligentni materijali i predmeti)
- nedostatne obavijesti o proizvodu (aktivni i inteligentni materijali i predmeti), koje potrošače može dovesti u zabludu.

Vrste toksičnih supstancija koje mogu biti izvori kemijskih opasnosti iz materijala i predmeta koji dolaze u neposredan dodir s hranom, odnosno migrante u hranu, možemo podijeliti na:

a) NIAS (*eng. NIAS Not Intentionally Added Substances*) nenamjerno dodane supstancije, kao što su nusprodukti, nečistoće i produkti razgradnje

b) polazne sirovine u proizvodnji polimera (namjerno dodane tvari) – zaostali monomeri i produkti razgradnje
c) katalizatore
d) otapala
e) dodatke - namjerno dodane tvari, kako bi se poboljšala uporabna i preradbena svojstva polimera

Danas gotovo i ne postoji potpuno inertna ambalaža, odnosno predmet koji može doći u neposredan dodir s hranom. Poznato je da kiseli medij može prouzročiti koroziju metalne ambalaže, ali i predmeta koji se rabe u poslovanju s hranom. Ta pojava uz specifične migracije kositra posebice je izražena kod limenki ili konzervi kod kojih nisu zaštićeni šavovi. Pojava korozije moguća je i kod pribora za jelo (noževi) izrađenih od nehrđajućega čelika. Metalizirani polimerni slojevi namijenjeni za pakiranje kisele hrane mogu u njoj izazvati nepovoljne organoleptičke promjene, u smislu potpunog otapanja kontaktne površine. Armature za vodu za piće, kao i metalni dijelovi koji se koriste za neposredan dodir s vodom za piće, ukoliko su nedovoljno tehnološki obrađeni, mogu otpuštati u vodu nikal i ostale teške metale. Poznato je i da masni medij može prouzročiti bubrenja polimerne ambalaže.

U ovome poglavlju opisane su samo neke od najzastupljenijih vrsta materijala prisutnih na tržištu, a koje su dostupne prosječnome potrošaču. Isto tako, kako je ranije navedeno, potencijalnih onečišćivača, koji mogu migrirati u hranu, ima jako puno, stoga su ovdje navedeni samo neki od primjera. Vrlo bi pogrešno bilo zaključiti kako su svi materijali i predmeti koji dolaze u neposredan dodir s hranom štetni za ljudsko zdravlje. Ukoliko se poštuju načela dobre proizvođačke prakse, što uključuje sam postupak proizvodnje tih materijala, nadzor nad kritičnim točkama procesa, osiguranu sljedivost od sirovina do gotovoga proizvoda u prodaji te pravilan odabir vrste materijala za pojedinu vrstu hrane, onda se može smatrati da rizik spram potrošača gotovo da i ne postoji.

Metali i slitine

prof. dr. sc. Kata Galić

Metali i slitine (legure) dolaze u dodir s hranom uglavnom tijekom proizvodnje (procesna oprema), pripreme (pribor) i čuvanja (metalna ambalaža: limenke, spremnici, aluminijska folija) hrane. Oni predstavljaju sigurnosnu barijeru između hrane i okoliša. Vrlo su često prekriveni zaštitnim prevlakama koje smanjuju migraciju u hranu. Ukoliko nisu zaštićeni prevlakama, migracija metalnih iona u hranu može biti povećana. Pri tome mogu dovesti u opasnost i zdravlje potrošača, ukoliko ukupna koncentracija metala prijeđe preporučena ograničenja, ili mogu dovesti do neželjenih organoleptičkih promjena na hrani.

Izloženost organizma metalima putem inhalacije ili u kontaktu s kožom nije obuhvaćena ovim poglavljem. Naglasak je stavljen na njihov unos putem konzumacije hrane.

METALI

Metali se najčešće karakteriziraju na osnovi svojih kemijskih i fizikalnih svojstava u čvrstome stanju. Uobičajena podjela metala provodi se prema boji, na crne i obojene, prema gustoći, na lake i teške, prema temperaturi topljenja, na lako, teško ili vrlo teško topljive metale. Najprikladnija je podjela prema njihovome položaju u periodnome sustavu elemenata.

Opći i posebni uvjeti koji se odnose na zdravstvenu ispravnost materijala od kojih su izrađeni predmeti koji dolaze ili mogu doći, izravno ili neizravno, u dodir s hranom regulirani su Pravilnikom o zdravstvenoj ispravnosti materijala i predmeta koji dolaze u neposredan dodir s hranom.

ALUMINIJ (Al)

IZVORI U HRANI

Aluminij se prirodno nalazi u hrani. Neprocesirana hrana obično sadržava od 0,1 do 20 mg/kg aluminija. Pri tome se

u jajima, jabukama, svježem kupusu, kukuruzu i krastavcima može naći u količini manjoj od 0,1 mg/kg do 4,5 mg/kg u čaju. Znatno se više vrijednosti mogu naći u industrijski prerađenoj hrani, gdje se dodaju aluminijske soli u obliku aditiva. Uporaba aluminijskih soli, kao aditiva, u Europskoj je uniji (EU) ograničena na pojedine proizvode, kao što je škotski ječmeni kolačić te je, također, prihvaćen i za dekoraciju konditorskih proizvoda. Aluminij se, također, koristi i u medicinske svrhe u količini do 5 g/osobi/dan.

Aluminij se nalazi i u širokoj primjeni u materijalima/predmetima koji dolaze u dodir s hranom, kao što su: tave, pribor koji je prevučen aluminijskom prevlakom, lončić za kavu te u aluminijskoj ambalaži, poput podložaka, limenki, poklopaca i zatvarača. Materijali od aluminija, koji dolaze u dodir s hranom, često su prevučeni prevlakama na bazi smola. Aluminijske legure, za izradu materijala i predmeta koji dolaze u dodir s hranom, mogu sadržavati legirajuće elemente, poput magnezija, silicija, željeza, mangana, bakra i cinka.

Neki se spojevi aluminija koriste i u pigmentima.

Aluminij, kao i različite legure aluminija, izrazito su otporni na koroziju. Topljiv je samo u nekim kemikalijama. Aluminij reagira s kiselinama. Čisti je aluminij osjetljiv na djelovanje razrijeđenih anorganskih kiselina. Aluminijev hidroksid djelomično je topljiv kod neutralne pH vrijednosti otopine. Međutim, topljivost mu se značajno povećava pri pH ispod 4,5 i iznad 8,5. Čisti aluminij, kao i onaj s primjesama, podložan je djelovanju lužina koje ga brzo otapaju pa lako može migrirati s površina u kontaktu s hranom, koje nisu zaštićene prevlakama. Migracija aluminija iz materijala zaštićenih prevlakama zanemariva je. Migracija aluminija iz materijala koji nisu zaštićeni prevlakama ovisi o kiselosti prehrambenoga proizvoda. Visoke koncentracije soli (preko 3,5% NaCl) mogu povećati migraciju aluminija. Korištenjem aluminijskoga posuđa i pribora koje nije zaštićeno prevlakom, koncentracija se aluminija može značajno povećati kod određenih vrsta hrane, naročito od dugotrajnoga skladištenja ili kod izrazito kiselih i slanih proizvoda te kod tekućih proizvoda. Općenito se pripremom hrane u aluminijskim posudama povećava i količina aluminija, koja iznosi manje od 1 mg/kg kod polovice ispitanih namirnica i manje od 10 mg/kg za oko 85% ispitane hrane. Kuhanjem vodovodne vode u aluminijskoj posudi od 10 do 15 minuta količina migriranog aluminija može iznositi i do 1,5 mg/L, što ovisi o kiselosti vode i kemijskome sastavu aluminijske posude. Od prehrambenih proizvoda, kod kojih dolazi do veće migracije aluminija iz ambalaže, spadaju rajčica, kupus, rabarbara te mnoga bezalkoholna pića. Dok je kod kiselih prehrambenih proizvoda migracija aluminija najveća, hrana lužnatoga karaktera (što je manje uobičajeno) te hrana s većim udjelom soli također povećava migraciju aluminija. Kod aluminijskih limenki, oslobađanjem plinovitoga vodika migracijom aluminija, dolazi do povećanja tlaka u limenkama. Također je poznato da temperatura i vrijeme skladištenja utječu na migraciju aluminija u hranu.

ZDRAVSTVENI RIZICI

Prema naputcima Svjetske zdravstvene organizacije (WHO), iz 1993. godine, ne postoje zdravstvene smjernice s preporukama za vodu za piće. Međutim, direktiva 98/83/EC, o kvaliteti vode namijenjenoj za piće, navodi standardnu vrijednost od 0,2 mg/L, kao kompromis između vrijednosti praktične uporabe aluminijevih soli u obradi vode za piće i diskoloracije vode u distribuciji.

Prosječni unos u Ujedinjenome Kraljevstvu (UK) iznosi 10 mg/osobi/dan. Pojedini farmaceutski proizvodi mogu utjecati na povećanje unosa aluminija.

Zajednički FAO/WHO ekspertni odbor za aditive u hrani (JECFA) 2006. godine je utvrdio vrijednost provizornoga toleriranoga tjednoga unosa (PTWI) od 1 mg/kg tjelesne mase, koja predstavlja ukupni unos aluminija, uključujući i aditive (soli aluminija).

Izloženost aluminiju najčešće ne predstavlja opasnost. Aluminij se izbacuje putem bubrega i samo se manji dio aluminija apsorbira. Međutim, topljive soli aluminija lakše se apsorbiraju. Pacijenti s oslabljenom funkcijom bubrega i pod dijalizom, mogu imati povećani sadržaj aluminija u krvi. WHO je zaključila da aluminij nije uzrok Alzheimerove bolesti.

STRATEGIJE SMANJENJA RIZIKA

Čuvanje izrazito kisele (npr. voćni sokovi) ili slane tekuće hrane u neprevučenom aluminijskom posuđu mora biti ograničeno, da bi se smanjila migracija na minimalne vrijednosti.

Proizvođač neprevučenog aluminija treba osigurati korisniku deklaraciju. Deklaracija, na predviđenome mjestu, može glasiti: «Informacija korisniku. Ne koristiti ovu posudu za čuvanje kisele ili slane vlažne hrane prije ili nakon kuhanja» ili «Koristiti samo za čuvanje hrane u hladnjaku».

Proizvođač neprevučenoga aluminijskoga posuđa treba dostaviti smjernice (upute) o uporabi tih proizvoda u kontaktu s izrazito kiselom ili slanom hranom.

Proizvođači se trebaju voditi dobrom proizvođačkom praksom (GMP) za poluproizvode od aluminijskih slitina namijenjenih za kontakt s hranom.

KADMIJ (Cd)

IZVORI U HRANI

Mogući izvori kadmija su: umjetna fosfatna gnojiva i otpadne vode na poljoprivrednim zemljištima. Kadmij se nalazi u različitim prehrambenim proizvodima u koncentraciji 0,005-0,1 mg/kg. Neki proizvodi, kao što su gljive, iznutrice (bubrezi) i školjkaši, mogu sadržavati znatno veće koncentracije kadmija. Najniže koncentracije kadmija nađene su u voću i napitcima. Najveći udio kadmija unosi se u organizam preko povrća, žitarica i proizvoda od žitarica. Također je nađeno da i potrošači cigareta unose značajnu količinu kadmija u organizam.

Metalni se kadmij najviše koristi kao antikorozivno sredstvo u elektroprevlačenju čelika. Kadmij, u obliku onečišćenja, pojavljuje se kod galvanizacije cijevi i kod lemljenja materijala. Kadmijev stearat nekad se, također, koristio kao stabilizator u plastici. Koristi se kao pigment kod emajliranoga posuđa koji dolazi u dodir s hranom. Izlučivanja toga kadmija (emajlirano posuđe, keramičke glazure) može predstavljati izvor kontaminacije hrane.

Postoji vrlo malo podataka o migraciji kadmija. Brzo korodira u dodiru s vlagom, amonijakom i sumporovim dioksidom.

ZDRAVSTVENI RIZICI

JECFA je postavila PTWI vrijednost od 0,007 mg/kg tjelesne mase, uz opasku da “PTWI ne uključuje faktor sigurnosti[1]».

SCF je zaključio da je izloženost kadmiju, za većinu populacije, samo putem hrane na razini PTWI vrijednosti te da je isključen karcinogeni rizik od kadmija putem hrane.

WHO je utvrdila smjernice za koncentraciju kadmija u vodi za piće od 0,003 mg/L.

Prosječni unos kadmija u većini europskih zemalja iznosi 0,01-0,02 mg/dan.

Europska agencija za sigurnost hrane (EFSA) utvrdila je (2009.) vrijednost toleriranoga tjednoga unosa za kadmij od 2,5 μg/kg tjelesne mase.

Kadmij je specifičan po svojoj toksičnosti pri niskim dozama, dugome biološkome vijeku (oko 30 godina kod čovjeka), sporome izbacivanju iz organizma te činjenici da se taloži u mekim organima (jetra i bubrezi). PTWI vrijednost temelji se na oštećenju bubrega i vrijednosti poluživota kadmija. Učinci koje kadmij ima na ljudski organizam su pojava oštećenja i oz-

[1] “faktor sigurnosti” - maksimalno netoksična doza u kroničnim ispitivanjima toksičnosti umanji se 100 i više puta (10x zbog ekstrapolacije sa životinje na čovjeka – više kvantitativne nego kvalitativne razlike; i 10x zbog razlike medu ljudima)

ljeda bubrega (nefrotoksičnost), kostiju, srca (kardiovaskularna toksičnost) te djeluje i na reprodukciju i razvoj, kao i na genotoksičnost. Povremeni povećani unos kadmija može prouzročiti drastičan porast u frakcijskoj apsorpciji kadmija. Konzumiranjem visoko kontaminirane hrane ili pića može dovesti do akutnoga gastrointestinalnoga učinka (dijareja i povraćanje). Oko 5% konzumiranoga kadmija se apsorbira. Pojava kadmija u hrani predstavlja rizik po zdravlje. Stoga je važno provesti analize, poglavito kod područja kontaminiranih kadmijem ili kod povećanog unosa kontaminirane hrane. Biološki izvor kadmija ovisi o prisutnom obliku u kojem se nalazi kadmij.

STRATEGIJE SMANJENJA RIZIKA

Prisutnost kadmija u materijalima od metala i legura koji dolaze u dodir s hranom nije prihvatljiva, zbog izrazito dugoga poluživota i visoke toksičnosti kadmija.

Prema Direktivi 91/338/EEC, zabranjeno je korištenje posuda prevučenih kadmijem za proizvodnju i pripremu hrane.

Elektroplatinirana oprema mora biti zaštićena prevlakom.

KROM (Cr)

IZVORI U HRANI

Glavni izvori kroma su žitarice, meso, povrće, nerafinirani šećer i biljno ulje, dok ga voće vrlo malo sadrži. Većina prehrambenih proizvoda sadrži manje od 0,1 mg kroma po kg. Krom je u prehrani prisutan uglavnom kao trovalentan. Kao i kod većine metala, do kontaminacije hrane dolazi pri izlaganju atmosferskim uvjetima.

Krom se može naći kod nekih vrsta limenki i posuđa. Kod limenki služi za pasivaciju površine bijeloga lima. Koristi se u proizvodnji različitih tipova nehrđajućega čelika te kod legura s čelikom, niklom i kobaltom. Ferokrom i metalni krom važne su legure kroma, koje se koriste u industriji legura. Nehrđajući čelici predstavljaju vrlo važne materijale u kontaktu s hranom koji se koriste za transport (npr. mlijeka), za izradu procesne opreme, posuđa i pribora. Krom se koristi i za prevlačenje drugih metala, koji se na taj način zaštićuju od korozije, zbog nastaloga pasivnoga filma na kromu. Spojevi kroma nađeni su i na lončarskim predmetima (posuđu), glazurama, papiru i bojilima.

Značajno viša koncentracija kroma može se naći kod hrane u nelakiranim limenkama i druge procesirane hrane, u odnosu na svježu hranu, poglavito hrane kiseloga karaktera, kao što su voćni sokovi. Manji udio kroma dolazi iz samih limenki i smatra se da je zanemarivo mali. Krom iz materijala i predmeta migrira kao trovalentni krom Cr(III), ali ne i kao šesterovalentni, Cr(VI). Cr(III) ne migrira pri neutralnoj pH vrijednosti hrane. Stoga je migracija Cr(III) u hranu s pH od 5 ili više vrlo mala. Nastajanje Cr(VI), kao posljedica konverzije, nije moguće i stoga se Cr(VI) ne pojavljuje u hrani pa kao takav niti ne predstavlja problem kod materijala u kontaktu s hranom. Nadalje, krom, također, značajno ne migrira s predmeta načinjenih od nehrđajućega čelika, a otpušteni se krom nalazi u trovalentnom obliku. Zbog legiranja s kromom, nehrđajući su čelici otporni na koroziju pod utjecajem hrane, lako se čiste i osiguravaju higijenske uvjete za proizvodnju i pripremu hrane. Krom je jedan od metala koji prirodno stvara pasivni film (otporan na koroziju) kada se nalazi u kontaktu s vodom ili zrakom.

ZDRAVSTVENI RIZICI

JECFA nije provela istraživanje kroma

Znanstveni odbor za hranu Europske Unije (SCF) zaključio je da su podaci o potrebi i metabolizmu kroma izrazito manjkavi, tako da nisu bili u mogućnosti postaviti određene zahtjeve.

WHO je postavila maksimalno dopuštenu vrijednost od 0,05 mg/L Cr(VI) u vodi za piće.

Najnovija istraživanja predviđaju dnevni unos od 0,025-0,2 mg/dan.

Navođenje prisutnosti kroma od velike je važnosti zbog njegove toksičnosti. Cr(III) kao najstabilnije oksidacijsko stanje kroma u biološkim materijalima predstavlja esencijalni element za normalni metabolizam glukoze, dok je Cr(VI) izrazito toksičan zbog visoke apsorpcije, olakšane penetracije kroz stijenke membrane te zbog svoje genotoksičnosti i oksidacijskih svojstava. Cr(III) ima nisku toksičnost zbog niske apsorpcije (oko 0,5%).

STRATEGIJE SMANJENJA RIZIKA

Iako ne postoji određena procjena glede kroma, smatra se da antopogeni krom prisutan u hrani ne predstavlja problem s toksikološkoga gledišta, budući da je preporučeni unos veći od stvarne vrijednosti. Međutim, potrebno je provesti procjenu kroma, uključujući istraživanje s aspekta alergije na krom.

KOBALT (Co)

IZVORI U HRANI

Kobalt se u hrani nalazi u vrlo malim koncentracijama (0,01-0,05 mg/kg). Najviše ga ima u listovima zelenoga povrća (salata, repa, kupus, špinat te u slatkome krumpiru). Tako, npr., u špinatu ga ima od 0,1 mg/kg do 0,7 mg/kg (na suhu tvar). Kobalt je prisutan i u vitaminu B12 (kobalamin).

Kobalt se koristi u proizvodnji legura velike čvrstoće. U staklarskoj i keramičkoj industriji kobaltov se oksid koristi u malim količinama, da bi se neutraliziralo žuto obojenje zbog prisutnoga željeza u staklu, emajlu i glinenome posuđu. Povećane se koncentracije koriste za dobivanje plavog obojenja navedenih proizvoda. Kobaltov se oksid koristi i kod emajliranih prevlaka na čeliku, za poboljšanje prianjanja emajla na metal.

Kobalt je relativno nereaktivan metal. Ne oksidira u suhim i vlažnim uvjetima pri uobičajenim temperaturama. Kobalt reagira s većinom kiselina, ali se pasivira u prisutnosti koncentrirane dušične kiseline. Kobalt je otporan na djelovanje lužina, ali se, zagrijavanjem, veže na halogene elemente.

ZDRAVSTVENI RIZICI

JECFA nije provela procjenu kobalta.

Prema Codexu, procjenjeni unos iznosi od 0,2 do 1,8 mg/dan.

Kobalt je esencijalni element te je potrebna količina u organizmu od 5 mg za vitamin B12 da bi se izbjegla anemija. Općenito, kobalt ima nisku toksičnost. Gastrointestinalna (u probavnome traktu) apsorpcija topljivih spojeva kobalta procjenjuje se na 25%. Kobalt se koristi u proizvodnji umjetnoga gnojiva, budući da male količine kobalta u zemlji mogu prouzročiti njegov manjak kod stoke (ovce, goveda). Kobalt se, također, koristi i u ljudskoj medicini, u liječenju anemija koje se ne mogu liječiti željezom. Iako je kobalt esencijalni element, zabilježeni su i slučajevi trovanja. Uočeno je da povećana konzumacija piva s visokom koncentracijom kobalta (za sprečavanje fermentacije) djeluje na srce, krvni tlak, izaziva bolove u trbuhu (abdomenu), poteškoće u disanju te može dovesti i do smrti.

STRATEGIJE SMANJENJA RIZIKA

Iako ne postoji određena procjena na toksičnost kobalta, općenito se smatra da ne prouzročuje probleme. Prema tome, budući da se kobalt uglavnom nalazi u legurama, staklu i pocakljenome lončarskome posuđu, i kod ispravne uporabe ne predstavlja problem, nisu potrebna ograničenja migracije.

BAKAR (Cu)

IZVORI U HRANI

Bakar je neophodan (esencijalni) element u ljudskom organizmu. Ima sposobnost usporavanja rasta bakterija, npr. *Legionella*, u sustavima za vodu za piće. Bakar je prirodno prisutan u većini prehrambenih proizvoda, u obliku bakrovih iona ili bakrovih soli. Općenito, koncentracija bakra u hrani iznosi oko 2 mg/kg ili manje, a najveća je koncentracija prisutna u mesu, ribi, čokoladnome mlijeku i zelenome povrću. Znatno veće količine određene su u jetri i kakaou.

Bakreno se posuđe tradicionalno koristi za proizvodnju nekih prehrambenih proizvoda, kao što je pivo i alkoholna pića (oprema za destilaciju), sireva, čokolada, dehidriranoga povrća, džemova. Kod takvoga posuđa bakar je najčešće u obliku čistoga metala (ne legure), pri čemu je unutarnja površina takvoga posuđa prevučena kositrom ili nehrđajućim čelikom. Bakar dolazi u legurama i to najčešće: mjed (mesing), bronca i niklovano srebro.

Bakar podliježe sporome napadu razrijeđene klorovodične kiseline ili razrijeđene sumporne kiseline. Topljiv je u amonijačnoj vodi. Hrana kiseloga karaktera može otapati bakar iz bakrenih posuda, stoga se u takvoj hrani može naći povećana koncentracija bakra (posuđe i pribor od bakra, bakrene cijevi itd.) ili u hrani gdje je korištena voda za pripravu hrane, dopremljena putem bakrenih cijevi. U nekim slučajevima povećana migracija bakra može dovesti do diskoloracije (promjene boje). Tako je, npr., uočeno da bakar migrira u konditorske proizvode koji su kuhani pri 125-140^{o} C i pH 5,1-6,0. Pri tome se koncentracija bakra poveća s 0,13 mg/kg na 0,25 mg/kg.

ZDRAVSTVENI RIZICI

JECFA je utvrdila vrijednost provizornoga maksimalnoga toleriranoga dnevnoga unosa (PMTDI) od 0,5 mg/kg tjelesne mase.

JECFA, također, navodi dnevne potrebe za bakrom od 0,05 mg/kg tjelesne mase.

SCF je predložila gornju granicu bakra od 10 mg/dan.

WHO je postavila provizornu vrijednost bakra od 2 mg/L za vodu za piće, što je posljedica nedovoljno istraženog odnosa količine bakra u vodi za piće i njegova akutnoga utjecaja na probavni trakt čovjeka.

Prosječni dnevni unos bakra nalazi se u rasponu od 0,9 do 2,2 mg/dan, koji može doseći i vrijednosti od 5 mg/dan.

Nedovoljni unos bakra u organizam može dovesti do većih posljedica po zdravlje čovjeka nego što bi to bio slučaj kod povećanog unosa bakra. Povećana količina bakra uglavnom je posljedica njegove migracije u pića (uključujući i vodu za piće) ili zbog slučajnoga ili namjernoga povećanoga unosa bakrovih soli. Najčešći simptomi u tome slučaju su: povraćanje, pospanost, akutna hemolitička anemija, oštećenje bubrega i jetre, mozga (neurotoksičnost), povećani krvni tlak. U nekim slučajevima može nastupiti koma i smrt. Nije zabilježeno kronično trovanje bakrom.

STRATEGIJE SMANJENJA RIZIKA

Smatra se da bakar u najčešće prisutnim koncentracijama ne predstavlja posebnu zbrinutost što se tiče zdravstvenoga stanja. Preporuča se izbjegavanje izravnoga dodira hrane s bakrenim posuđem u slučajevima kada dolazi do neželjenih organoleptičkih promjena hrane.

Ne postoje posebne preporuke ili ograničenja za korištenje bakra prevučenoga kositrom, nehrđajućim čelikom ili drugim odgovarajućim materijalom.

ŽELJEZO (Fe)

IZVORI U HRANI

Željezo se nalazi u većini prehrambenih proizvoda. Koncentracije željeza 30-150 mg/kg mogu se naći u jetri, bubrezima, govedini, bjelanjku i soji. U nekim se zemljama provodi obogaćivanje proizvoda od žitarica (npr. pšeničnog brašna) željezom, kako bi se osigurale potrebne količine željeza u prehrani.

Željezo se koristi u izradi različitoga posuđa. Ima ga u limenkama (npr. bijeli lim) i zatvaračima za staklenke i boce. Željezo čini glavni sastojak čelika koji, također, sadržava i druge metale u manjim količinama (krom, mangan, molibden i nikal). Željezo se, u obliku oksida, također nalazi u pigmentima

dopuštenima za bojanje hrane. Topljive soli željeza također se koriste kao pigmenti u materijalima koji dolaze u dodir s hranom.

Kontaminacija hrane željezom proizlazi iz procesne opreme, spremnika ili drugoga posuđa korištenoga za pripremu ili čuvanje hrane. Količina otopljenoga željeza ovisi o vremenu čuvanja hrane u posudama od čelika. U vrlo je rijetkim slučajevima zabilježena veća količina otopljenoga željeza iz materijala koji su bili u dodiru s hranom.

ZDRAVSTVENI RIZICI

JECFA je utvrdila PMTDI vrijednost od 0,8 mg/kg tjelesne mase. Vrijednost se odnosi na željezo iz svih izvora, osim na okside željeza, kao sredstva za bojanje, dodatak željeza prehrani tijekom trudnoće i dojenja, kao i dodatak željeza u specifičnim kliničkim zahtjevima. Navedena je vrijednost 8 puta manja od akutne toksične doze.

SCF (1993.) je analizirala željezo uglavnom kao problem pomanjkanja željeza u prehrani.

WHO (1993.) je predložila smjernicu s obzirom na vrijednosti željeza u vodi za piće.

Preporučeni unos je 10-15 mg/dan.

Sigurna količina između dopuštene i potrebne doze iznosi samo 4-6 mg/dan za žene.

JECFA (1983.) navodi da željezo, kao esencijalni element, predstavlja samo problem ukoliko nije u dovoljnoj količini zastupljen u prehrani. Nedostatak željeza u prehrani očituje se i u razvijenim i u zemljama u razvoju. Nedostatak željeza u prehrani rješava se uzimanjem željezovih soli (fero sulfata i fero sukcinata). Kod normalnih uvjeta, oko 5-15% željeza se apsorbira. Unos topljivih željezovih soli kod djece, u količini iznad 0,5 g, može dovesti do ozbiljnih probavnih smetnji praćenih metaboličkom acidozom, šokom i toksičnim hepatitisom.

STRATEGIJE SMANJENJA RIZIKA

Količina migriranoga željeza ne predstavlja problem za zdravlje čovjeka.

OLOVO (Pb)

IZVORI U HRANI

Biljke putem korijenja u vrlo malim količinama preuzimaju olovo prisutno u zemlji. Tako se apsorbirano olovo dalje ne transportira do ostalih dijelova biljaka. Međutim, koncentracija olova u biljkama (uključujući i žitarice) uglavnom je posljedica prisutnog olova u zraku, kojeg mogu apsorbirati u značajnijim količinama. Prema tome, najveći izvor olova u hrani nalazi se u povrću (do 0,05 mg/kg), žitaricama i proizvodima od žitarica do 0,09 mg/kg, voću i voćnim sokovima te u vinu, napitcima i vodi za piće. Značajne količine olova mogu se naći u bubrezima i školjkašima.

Primjenom novih tehnologija izrade limenki (lemljenjem bezolovnim lemom), sadržaj olova u hrani u limenkama značajno se smanjio. U nekim dijelovima svijeta još se uvijek limenke izrađuju lemljenjem s prisutnim olovom u lemu. Metalno olovo može biti prisutno u hrani od divljači (puščano zrno ili njegovi dijelovi). Olovo se, također, može pojaviti i u opremi čiji su dijelovi bili podvrgnuti popravcima (lemljenjem), kao i ostaloj opremi ili priboru načinjenim, bilo u cijelosti ili djelomično, iz olova. Ukoliko hrana dolazi u dodir s takvom opremom, postoji vjerojatnost migracije olova i u hranu. Nekada su se pigmenti olova često koristili u glazurama za keramičke proizvode. Međutim, kako su olovni pigmenti toksični, njihova uporaba podliježe ograničenjima. U zemljama Europske unije (EU) migracija olova regulirana je zakonskim propisima, kojim su navedena ograničenja o migraciji olova iz materijala i opreme načinjene od keramike. Potrebno je obratiti pozornost na uvoz proizvoda (rukotvorina) iz drugih zemalja.

Vrlo je malo podataka o migraciji olova iz metalnih materijala u dodiru s hranom. Poznato je da je olovo otporno na djelovanje većine kiselina, uključujući i sumpornu kiselinu.

Za kristalno staklo koje sadrži olovo (i do 24%) dopuštena količina olova iznosi 0,5 mg/L.

ZDRAVSTVENI RIZICI

JECFA (1993.) je utvrdila PTWI vrijednost od 0,025 mg/kg tjelesne mase.

SCF je dala svoju suglasnost na JECFA-in zaključak (1993.).

WHO (1993.) je postavila smjernice za prisutnost olova u vodi za piće od 0,01 mg/L.

Procjenjeni dnevni unos za odrasle osobe iznosi od 0,015-0,1 mg, ovisno o sastavu prehrane i mjestu boravka potrošača.

Šira populacija izložena je djelovanju olova uglavnom putem zraka (disanje).

Olovo se uglavnom apsorbira iz probavnoga trakta. Djeca apsorbiraju olovo puno lakše od odraslih. Dok odrasli apsorbiraju olovo oko 5-10%, djeca ga mogu apsorbirati i do 40%. Olovo prisutno u krvi ima vrijeme poluraspada od jednoga mjeseca, dok se u nekim dijelovima kostiju vrijeme poluraspada može povećati i do 27 godina. Toksičnost olova zasniva se na njegovoj sposobnosti vezanja na važne molekule (npr. utjecaj na sintezu hemoglobina) u organizmu, mijenjajući im tako funkciju. Najčešći oblik akutnoga trovanja olovom su grčevi u probavnome traktu. Smatra se da spojevi olova nisu karcinogeni po čovjeka.

STRATEGIJE SMANJENJA RIZIKA

Zbog svoje toksičnosti, trebala bi se izbjegavati (ili potpuno ukloniti) prisutnost olova u materijalima u dodiru s hranom. Dijelovi načinjeni u cijelosti ili djelomično od olova ne smiju se koristiti u dodiru s hranom, uključujući i olovni lem kod lemljenih limenki. Kao posljedica toga, ne bi trebala postojati nikakva dopuštenja o prisutnom olovu u hrani pakiranoj u limenke.

MANGAN (Mn)

IZVORI U HRANI

Mangan je neophodni (esencijalni) element vrlo raširen u okolišu. Nalazi se u većini prehrambenih proizvoda. Najveći izvor mangana su žitarice (10-30 mg/kg), povrće i voće (0,5-5 mg/kg). Povećani sadržaj mangana može se naći kod orašastih plodova. U nekim zemljama mangan se koristi kao zamjena za organsko olovo, kao aditiv u gorivu, što može dovesti do povećane koncentracije mangana u okolišu te u budućnosti i u hrani.

Mangan se koristi pri dobivanju čeličnih i drugih legura. Koristi se u proizvodnji stakla, za izbjeljivanje boje zbog prisutnoga željeza, te u pigmentima, glazurama i drugim proizvodima.

Provedeno je istraživanje migracije mangana iz 6 različitih tipova nehrđajućega čelika koji su sadržavali od 0,21 do 2,0 wt% mangana, u vodi za piće koja je sadržavala 500 mg/L klora, odnosno 3 mg/L „slobodnoga" klora. U tim je slučajevima količina migriranoga mangana bila ispod 0,002 mg/L.

ZDRAVSTVENI RIZICI

JECFA nije provela procjenu mangana.

WHO (1993.) preporuča dnevni unos 2-3 mg/dan.

SCF (1993.) preporuča 1-10 mg/dan kao prihvatljivi dnevni unos.

SCF (1993.) preporuča maksimalnu vrijednost od 0,5 mg/L mangana u prirodnim mineralnim vodama.

Prosječni unos mangana je 2-3 mg/dan (SCF, 1993.).

Prema WHO smjernicama (1993.) o vodi za piće, učinak mangana može se očitovati u dozama 1-150 mg/kg tjelesne mase.

WHO je 1993. godine preporučila vrijednost mangana u vodi za piće od 0,5 mg/L.

Mangan je neophodni (esencijalni) element u tragovima, koji ima važnu ulogu u građi kostiju, proteina, regulaciji metabolizma, zaštiti stanica od štetnog utjecaja slobodnih radikala i u nastajanju glikozaminoglikana. Iako mangan predstavlja esencijalni element, izlaganjem velikim dozama (putem disanja ili probavom) može dovesti do neželjenih zdravstvenih tegoba. Mangan u suvišku djeluje na središnji živčani sustav i ima neurološke učinke kod ljudi izloženih djelovanju mangana (profesionalne bolesti). Nisu zabilježeni problemi vezani za konzumiranje mangana putem hrane, budući da se smatra da je jedan od najmanje toksičnih metala. Uzevši u obzir njegovu neophodnost, mangan i njegovi anorganski spojevi imaju relativno mali stupanj akutne toksičnosti. Međutim, do porasta apsorpcije mangana dolazi kod osoba s pomanjkanjem željeza. Apsorpcija mangana kod ljudi, u probavnome traktu, općenito je vrlo mala i iznosi oko 3%.

STRATEGIJE SMANJENJA RIZIKA

Iako ne postoji posebna procjena za mangan, očito je da mangan u materijalima u dodiru s hranom ne predstavlja problem pa, prema tome, ne postoje specifične preporuke na vrijednosti migracije mangana. No, isto tako bi se trebala provesti određena procjena na prisutnost mangana.

NIKAL (Ni)

IZVORI U HRANI

Postoji velika zabrinutost o mogućoj prisutnosti nikla u hrani i njegov utjecaj na pojavu alergijskih reakcija kože. Smatra se da je i nikal esencijalni element za organizam, iako kod ljudi nije uočen nedostatak nikla. Nikal se u hrani nalazi u malim količinama (0,001-0,01 mg/kg), dok ga u većim količinama ima u žitaricama, orahu, kakao proizvodima i sjemenju (do 0,8 mg/kg). Nikal unesen hranom dolazi u vezanom obliku (kompleks koji veže dvovalentne niklove ione, Ni^{2+}).

U svjetskoj proizvodnji nikal sudjeluje s 87% u proizvodnji legura i s 9% u procesu platiniranja. Postoji najmanje 3000 različitih legura koje sadržavaju nikal. Glavna uporaba nikla je u proizvodnji visokokvalitetnih, na koroziju otpornih, legura sa željezom, bakrom, aluminijem, kromom, cinkom i molibdenom. Nehrđajući čelici koji sadržavaju nikal spadaju u legure otporne na koroziju. Tako najveći broj materijala koji dolaze u dodir s hranom, a sadržavaju nikal, čine nehrđajući čelici. Nehrđajući čelici, koji sadržavaju nikal, čine važan materijal u prehrambenoj industriji, npr. spremnici za transport mlijeka, izradu procesne opreme (mliječna industrija, industrija čokolade, voća i povrća), izradu spremnika (za vino, pivo itd.) i pribora (mješalice, mikseri, noževi itd.). Prema tome, potencijalni izvor nikla u hrani su i posude, pribor i materijali koji dolaze u kontakt s hranom. Niklov se oksid (NiO) koristi u proizvodnji emajla i keramičkih glazura te u proizvodnji stakla. Niklov se karbonat koristi za bojanje keramike.

Poniklani predmeti slabe su izdržljivosti, manje otporni na koroziju od nehrđajućega čelika pa se, prema tome, ne koriste za izradu predmeta u dodiru s hranom i pićem. Otpuštanje nikla iz posuda za kuhanje od nehrđajućega čelika općenito je niži od 0,1 mg/kg. Električni grijači za zagrijavanje vode, kao i spiralni grijači koji se uranjaju u vodu, izrađeni od prevučenoga nikla (niklovani), mogu otpustiti do 0,6 mg/L nikla.

ZDRAVSTVENI RIZICI

JECFA nije provela procjenu na nikal.

WHO (1997.) je objavila vrijednost toleriranoga dnevnoga unosa (TDI) od 0,005 mg/kg tjelesne mase.

WHO (1997.) je postavila provizornu zdravstvenu smjernicu za nikal od 0,02 mg/L za pitku vodu.

Prema SCF (1993.) studijama na životinjskim modelima, postoji sugestija da bi nikal mogao biti esencijalni element, no trenutni su podaci nedovoljni da bi se donio određeni zaključak ili postavila preporuka za unos nikla.

Dnevni unos nikla putem hrane procjenjen je da iznosi 0,15-0,7 mg/dan.

Unos nikla hranom, zbog migracije iz metalnoga posuđa, procjenjuje se da iznosi 0,1 mg/dan.

Apsorpcija i zadržavanje nikla u probavnome traktu ovisi o unosu hrane, odnosno gladovanju.

Apsorpcija slobodnih niklovih iona u probavnome traktu može biti 40 puta veća u odnosu na nikal u hrani vezan u obliku kompleksa. Apsorpcija nikla iz vode za piće povećava se kod gladovanja. Anorganski spojevi nikla se iz probavnoga trakta apsorbiraju oko 10% ili manje.

Unos nikla putem hrane nema neželjenog učinka na većinu potrošača. Populacija potrošača (oko 10% i to uglavnom žene) pokazuju alergijske reakcije u dodiru s niklom. Alergijske reakcije na nikal prouzročene su apsorpcijom nikla kroz kožu. Korištenje pribora od nehrđajućega čelika ne izaziva alergijske reakcije pa, prema tome, nema potrebe da osobe osjetljive na nikal ne koriste takav pribor. Međutim, kod pacijenata s određenim tipovima alergijskih reakcija kože na nikal (dermatitis prouzročen niklom), može se pojaviti osip zbog konzumiranja hrane ili pića ili dodirom materijala koji sadržavaju čak i male količine nikla.

STRATEGIJE SMANJENJA RIZIKA

Iako ne postoje posebne procjene za nikal, čini se da se topljivi nikal, oslobođen iz materijala u dodiru s hranom, vrlo lako apsorbira za razliku od nikla u hrani koji dolazi vezan u komplekse. Prema tome, niklom onečišćena hrana i pića, iz materijala koji ga sadržavaju, tj. pribor i električna kuhala (za zagrijavanje vode za pripravu kave, čaja i sl.), trebala bi biti smanjena.

Migracija nikla iz hrane trebala bi biti što je moguće niža i ne viša od: 0,1 mg/kg (opće ograničenje migracije u hranu) i 0,05 mg/L iz električnih kuhala. U slučaju nehrđajućega čelika te se vrijednosti mogu lako postići ukoliko se takvo posuđe prije uporabe opere ključalom vodom (preporuča se ponavljanje toga postupka do pet puta).

Materijali u dodiru s hranom koji su prevučeni niklom ne smiju se koristiti.

Materijali u dodiru s hranom, koji sadržavaju nikal, s izuzetkom nehrđajućega čelika, moraju se adekvatno označavati, kako bi se moglo postupiti s gore navedenim preporukama.

SREBRO (Ag)

IZVORI U HRANI

Srebro se može unijeti u organizam konzumiranjem morskih organizama, koji ga sadrže u malim količinama, ili oslobađanjem malih količina srebra iz zubarskih plombi. Soli srebra se, zbog germicidnoga (sredstvo za uništavanje bakterija) svojstva, koriste u nekim zemljama za dezinfekciju vode za piće. Nadalje, srebro se koristi i kao sredstvo za bojanje (za dekoraciju konditorskih proizvoda i alkoholnih pića).

Srebro se koristi za izradu pribora i grnčarije. Potrebno je obratiti pažnju na europske standarde EN ISO 8442-2 i EN ISO 8442-3 koji se odnose na pribor od posrebrenoga nikla ili posrebrenoga nehrđajućega čelika, kao i na šuplji pribor (i spojne elemente) od posrebrenoga mesinga (mjed), bakra, nikal-srebra, kositar-olova i nehrđajućega čelika.

Podaci o migraciji srebra vrlo su manjkavi. Čisto srebro je srednje meki metal. Kemijski je najreaktivniji metal od plemenitih metala, ali ne oksidira lako, već potamni u uvjetima sobne temperature, u prisustvu sumpora ili sumporovodika. Oksidirajuće kiseline, dušična ili sumporna, oksidiraju srebro do pozitivnog iona tj. oblika u kojem se nalazi u većini svojih spojeva.

ZDRAVSTVENI RIZICI

JECFA nije provela procjenu na srebro.

Količina srebra u vodi za piće općenito je ispod 0,005 mg/L te WHO (1993.) u svojim smjernicama ne navodi vrijednosti za srebro koje bi moglo djelovati po zdravlje ljudi.

Procjenjeni dnevni unos srebra iznosi 0,007 mg (WHO, 1993.).

Apsorpcija soli srebra iznosi 10-20%. Biološko poluvrijeme raspada za srebro iznosi od nekoliko dana (kod životinja) do 50 dana kod ljudi (u jetri). Spojevi srebra topljivi u vodi, kao što je srebrov nitrat, imaju lokalni korozivni učinak pa mogu prouzročiti jaka (fatalna) otrovanja ukoliko se slučajno konzumiraju. Učestala izloženost srebru može dovesti do anemije, srčanih oštećenja, povećane retardacije i degenerativnih promjena na jetri. Nisu poznati slučajevi akutnoga trovanja kod ljudi. Neki spojevi srebra, kao što su srebrov oksid i srebrov nitrat, nadražujući su i mogu dovesti do krvarenja iz nosa i pojave grčeva u abdomenu (trbuh).

STRATEGIJE SMANJENJA RIZIKA

Iako ne postoji specifična procjena o srebru, čini se da nema potrebe za preporukama o uporabi srebra.

Srebro reagira sa sulfidom, stvarajući crni srebrov sulfid, koji ima neugodan okus. Ta se reakcija može pojaviti kod konzumacije jaja žličicom od srebra.

Potrebno je provesti specifičnu procjenu o utjecaju srebra.

KOSITAR (Sn)

IZVORI U HRANI

Kositar je u prehrani prisutan u vrlo malim količinama, u obliku kompleksnog iona, Sn(II). Nalazi se gotovo u svakoj hrani. Kod neprocesirane hrane nalazi se u količinama manjim od 1 mg/kg. Veće koncentracije kositra nađene su u hrani pakiranoj u limenkama, gdje dolazi do otapanja kositra iz bijeloga lima i stvaranja anorganskih spojeva ili kompleksa s kositrom. Kositrov klorid dopušten je kao prehrambeni aditiv za hranu u limenkama i za šparoge u staklenkama u količini do 25 mg/kg (kao kositar), u skladu s Direktivom 95/2/EC.

Najveći su izvor kositra u hrani materijali u dodiru s hranom. Najveća količina kositra oslobodi se otapanjem kositra iz limenki od bijeloga lima u hranu kiseloga sadržaja. Bijeli lim je čelik prevučen tankim slojem kositra. Limenke od bijeloga lima najčešće su zaštićene prevlakama (lakovima). Bijeli se lim koristi za izradu limenki, poklopaca i zatvarača (uglavnom za staklenke i boce). Potrošnja limenki od bijeloga lima posljednjih godina značajno je smanjena i u Europi i u SAD-u. Kositar se može naći i kod lončarskih proizvoda. Koristi se u legurama (bronca) ili za galvanizacije (zajedno s cinkom). Kositar se, također, koristi i za pokositravanje pribora za jelo. Anorganski spojevi kositra koriste se kao pigmenti u keramičkoj industriji. Organometalni spojevi kositra služe kao stabilizatori niza industrijskih spojeva koji sadržavaju klor (poli(vinil-klorid) i poli(viniliden-klorid), klorirana guma i modificirana plastika).

Kositar je amfoteran (reagira i s kiselinama i s lužinama), ali je relativno nereaktivan u gotovo neutralnim otopinama. U prisutnosti kisika, reakcije u otopinama značajno se ubrzavaju. Prevlake kositra na spremnicima za hranu vrlo sporo oksidiraju. Sadržaj kositra u hrani ovisi o:

- prisutnosti zaštitne prevlake
- prisutnosti oksidirajućih agensa ili akceleratora korozije (npr. nitrati)
- kiselosti proizvoda koji se pakira
- vremenu i temperaturi čuvanja proizvoda u limenkama prije konzumiranja
- oksidaciji bijeloga lima, praćenoj migracijom iona kositra u hranu. To je mehanizam poznat pod nazivom „žrtvena anoda“. Na taj način kositar štiti čelik od korozije i eventualne perforacije limenke. Nadalje, otopljeni kositar šti-

ti i upakirani proizvod od degradacije (promjene boje i okusa) tijekom termičke sterilizacije i skladištenja. Rok valjanosti takvih proizvoda je 2 godine.

Koncentracija kositra u hrani, u nelakiranim limenkama, može prijeći vrijednost od 100 mg/kg, dok je kod hrane u lakiranim limenkama ta vrijednost ispod 25 mg/kg. Međutim, čuvanjem hrane u otvorenim nelakiranim limenkama dolazi do pojačanog otapanja kositra i samim tim povećanja njegove koncentracije u hrani. Kod bijeloga lima (dobiven toplim potapanjem ili elektrolitički) dolazi do stvaranja oksidnoga sloja stajanjem na zraku. Taj je film prilično stabilan i osigurava barijeru prema daljnjoj oksidaciji. Kod pH vrijednosti hrane od 3 do 10 i u odsustvu kompleksirajućih tvari, oksidni sloj štiti metal od utjecaja hrane. Izvan toga pH područja može doći do korozije kositra.

ZDRAVSTVENI RIZICI

JECFA je 1988. utvrdila PTWI vrijednost za kositar od 14 mg/kg tjelesne mase na tjedan, uključujući i kositar iz aditiva za hranu. JECFA je, također, naglasila da koncentracija kositra mora biti što je moguće niža, zbog eventualnih problema s iritacijom želuca.

WHO (1993.) je zaključila da se za anorganski kositar, zbog niske toksičnosti, može navesti koncentracija kositra tri puta veća od one u vodi za piće te, s obzirom na navedeno, nije potrebno donositi određene smjernice u tome smislu.

Kod normalne prehrane (bez konzumiranja hrane ili pića iz limenke) unese se približno 0,2 mg kositra na dan. Ukupni prosječni unos kositra iznosi 4 mg/dan.

Codex (1998.) sugerira maksimalnu granicu od 250 mg/kg kositra za krutu hranu u limenkama i maksimalnu granicu od 200 mg/kg kositra za tekuću hranu u limenkama.

Nacionalni zakoni zemalja članica navode maksimalne vrijednosti kositra 50-250 mg/kg.

Ne postoje podaci o kroničnoj toksičnosti kositra kod ljudi. Anorganski spojevi kositra, naročito u okolišu dominantni tetravalentni kositar, slabo se apsorbiraju u probavnome traktu. Spojevi kositra djeluju nadražujuće na sluznicu probavnoga trakta, izazivajući mučninu, povraćanje, proljev, umor i glavobolju. Slučajevi trovanja zabilježeni su nakon konzumiranja voćnih sokova, soka od rajčice, zatim višnje, šparoga, haringe i marelice iz limenki. U tim slučajevima nisu poznate točne koncentracije kositra, ali se pretpostavlja da su iznosile 300-500 mg/kg. Smatra se da kositar otežava apsorpciju željeza i samim tim nastajanje hemoglobina. Kositar, također, ima i inhibirajući učinak na apsorpciju bakra, cinka i kalcija. Kronično izlaganje visokim koncentracijama kositra može prouzročiti povećanje depresije i promjenu imunološke funkcije, vjerojatno zbog interakcije između kositra i cinka ili selena.

STRATEGIJE SMANJENJA RIZIKA

Unutar zemalja EU postoje različite vrijednosti maksimalnog ograničenja za kositar u hrani (150-250 mg/kg). Prema tome, potrebno je provesti harmonizaciju (usklađivanje) maksimalne vrijednosti kositra u hrani. Codex je 2000. godine imao za cilj provesti evaluaciju kositra s obzirom na akutnu toksičnost. Međutim, zbog nepostojanja toksikoloških podataka, JECFA nije mogla provesti adekvatnu procjenu toksičnosti.

Preporuka je da se izbjegava kontakt hrane s kositrom (osim limenki od bijeloga lima za pakiranje hrane) pri niskim pH vrijednostima i pri visokim temperaturama. Također se preporuča da se hrana ne čuva u otvorenim limenkama.

TITANIJ (Ti)

IZVORI U HRANI

Titanij se u obliku dioksida koristi kao bojilo-dodatak u konditorskim i mliječnim proizvodima, u negaziranim pićima itd. Nadalje, titanij se kao aditiv koristi i u kozmetičkim i farmaceutskim proizvodima.

Titanij se često koristi i u obliku slitina (legura), koje su čvršće i otpornije na koroziju od samoga metala. Međutim, nije poznato korištenje titanija kao materijala u dodiru s hranom. Titanov dioksid je, zbog svoje netopljivosti u vodi, klorovodičnoj kiselini, razrijeđenoj sumpornoj kiselini i organskim otapalima, inertan u kontaktu s hranom.

Postoje sugestije za korištenje titanija kod korozivnih ili delikatnih tekućina, poput mliječnih proizvoda, voćnih sokova te u proizvodnji vina. Titanij se, također, koristi u tzv. „stabiliziranim" oblicima nehrđajućega čelika, u količini manjoj od 1%. Izvanredna bjelina titanovoga dioksida osigurala mu je uporabu kao bijeloga pigmenta u bojama, lakovima, emajlu, u prevlačenju papira i plastike. Spojevi titanija koriste se i kao katalizatori u proizvodnji plastike.

Smatra se da je titanij praktički inertan, zbog svojstva pasivacije površine stvaranjem molekulskoga sloja TiO_2. Taj sloj, koji vrlo dobro prijanja na metalnu osnovu, vrlo se teško uklanja čak i agresivnom 3% v/v otopinom octene kiseline zasićene s 18-20% natrijeva klorida.

ZDRAVSTVENI RIZICI

JECFA (1970.) nije utvrdila granicu unosa titanova dioksida, budući da je dokazano da nema toksičnog učinka, s obzirom na njegovu netopljivost i inertnost.

Procjenjeni unos titanija iznosi 0,3 – 1 mg/dan.

Za spojeve titanija općenito se smatra da se slabo apsorbiraju u probavnome traktu. Istraživanja na slitinama titanija koje se koriste kao implantanti (usadak) ili u kozmetičkim ili farmaceutskim proizvodima, nisu ukazala ni na kakve lokalne učinke na tkiva. Postoji toksikološka podijeljenost između TiO_2, netopljivih i nereaktivnih i topljivih anorganskih soli koje se normalno metaboliziraju uz apsorpciju, razdjelu i izlučivanje. Postoji vrlo malo informacija na koji način titanij djeluje kao toksični agens.

STRATEGIJE SMANJENJA RIZIKA

Provedena je procjena titanija (titanijev dioksid) kao aditiva za hranu. Na osnovi te procjene, čini se da nema potrebe za određenim preporukama.

CINK (Zn)

IZVORI U HRANI

Cink je esencijalni (neophodan) element u tragovima. Cink se javlja u većini hrane i pića. Najveći unos cinka u organizam dolazi konzumiranjem mesa, žitarica (cijela zrna) i mliječnih proizvoda (uključujući i sir). Značajan udio cinka unosi se konzumiranjem školjkaša (100 mg/kg) i kikirikija (300 mg/kg).

Cink se najviše upotrebljava u proizvodnji nekorozivnih slitina, mjedi i u galvanizaciji proizvoda od čelika i željeza, kako bi se spriječila njihova korozija. Galvanizirani proizvodi koriste se u izradi aparata za domaćinstvo. Cink može sadržavati manje količine toksičnijih metala, npr. kadmija (0,01-0,04%) i olova u obliku onečišćenja. Uporaba materijala od cinka, cinkovih slitina ili galvaniziranoga cinka, u dodiru s hranom je ograničena. Cinkov sulfid je sivo-bijela ili žuto-bijela sol, dok je cinkov oksid bijele boje. Navedene soli koriste se u proizvodnji bijelih boja, keramike i drugih proizvoda (npr. polimernih materijala).

Cink je relativno meki metal koji lako stupa u reakciju s anorganskim (stvarajući okside) i organskim spojevima. Postoje podaci trovanja cinkom konzumiranjem kiselih (sok od naranče) i alkoholnih napitaka u limenkama od galvaniziranoga željeza. Kako se cink lako otapa u razrjeđenim kiselinama i lužinama, u takvim slučajevima može doći do izlučivanja cinka i kadmija. Također, može doći i do otpuštanja cinkova hidrokarbonata tamo gdje postoji dodir sa zrakom i vlagom.

ZDRAVSTVENI RIZICI

JECFA (1982.) je utvrdila PMTDI vrijednost od 1 mg/kg tjelesne mase.

Potrebni dnevni unos za odrasle iznosi oko 15 mg/dan, što opet varira sa starošću osobe (JECFA, 1982.).

Prema SCF (1993.) podacima, ne preporuča se dnevno prekoračenje od 30 mg cinka za odrasle osobe.

Prosječni dnevni unos, prema WHO (1993.) podacima, iznosi 15-20 mg/dan.

Voda za piće koja sadržava više od 3 mg/L cinka ne preporuča se za piće (WHO, 1993.; 2004.).

Cink je posvuda prisutan i neophodan element u tragovima. Apsorpcija cinka u organizmu vrlo varira (10-90%). Neophodan je za funkciju niza metalo enzima. Cink smanjuje toksičnost kadmija i bakra. Može djelovati kao modifikator karcinogenog odziva; nedostatak cinka ili vrlo visoke koncentracije cinka mogu povećati osjetljivost na nastanak karcinoma.

STRATEGIJE SMANJENJA RIZIKA

Cink je izrazito topljiv u dodiru s kiselim prehrambenim proizvodima. U nekim je zemljama zabranjena uporaba materijala u dodiru s hranom izrađenih od cinka, slitina cinka ili galvaniziranih materijala/predmeta. Izuzeća predstavljaju spremnici za ulja načinjeni od cinkovih slitina ili galvaniziranog cinka. Prema tome:

- Cink se ne smije koristiti u kontaktu s kiselom hranom povećanog udjela vlage.
- Pribor koji je galvaniziran cinkom ne smije sadržavati ili otpuštati kadmij.
- Pribor od galvaniziranoga cinka može se koristiti u kontaktu sa suhim prehrambenim proizvodima i proizvodima koji nisu kiseloga karaktera.

SLITINE (LEGURE)

Slitina (legura) je metalni materijal homogene strukture, sastavljen od dva ili više elemenata na način da se ne mogu razdvojiti mehaničkim putem. Sadržaj pojedinih metala može se razlikovati kod legura koje dolaze u prodaju pod istim imenom. Razlog tome je što se u specifikacijama nacionalnih i međunarodnih standarda navodi raspon koncentracija različitih elemenata (npr. nehrđajući čelik oznake 316 može sadržavati 16-18% kroma, 10-14% nikla i 2-3% molibdena). Unutar toga raspona, definiranoga standardima, svojstva su određene slitine identična. Na ovome će se mjestu predočiti opće informacije o nekim tipičnim slitinama.

IZVORI U HRANI

Većina se metala uglavnom koristi u obliku slitina. Među najčešćima su:

- Nehrđajući čelici koji predstavljaju željezo-krom slitinu, koja sadržava najmanje 10,5% kroma (najčešće 17-18%), manje od 2% ugljika te druge elemente, kao što su nikal, molibden itd., kako bi se dobila željena svojstva.
- Bronca sadrži 80-95% bakra i 5-20% kositra.
- Mjed sadrži 60-70% bakra i 30-40% cinka.
- Njemačko srebro (alpaka; novo srebro ili kina-srebro) legura je bakra (60%), nikla (20%) i cinka (20%).
- Ostale se slitine koriste u manjoj količini, kao npr. nikal-titanij, nikal-bakar, i kvazi-kristal.

Kao dodaci mogu se koristiti različiti elementi. Tako, npr., u aluminijskim se slitinama mogu naći niske koncentracije mangana, silicija ili bakra, koji imaju značajan utjecaj na svojstva slitine.

U usporedbi s čistim metalima, slitine se ponašaju drugačije u kontaktu s određenom hranom i općenito dolazi do manje migracije metalnih iona, zbog povećanja kemijske stabilnosti materijala.

Istraživanja migracije provedena su na šalicama za kavu (moka) od aluminijske slitine različitoga sastava. Aluminij za izradu šalica bio je sljedećega sastava: 0,09-0,77% cinka, 0,19-5,5% bakra, 0,02-0,5% olova te drugih metala. Određena je migracija bakra, cinka i olova. Rezultati su pokazali da povećanje udjela bakra u polaznoj sirovini-slitini nije rezultiralo odgovarajućim povećanjem migracije olova. Nadalje, ponavljanom uporabom, smanjivala se i količina analiziranih (migrirajućih) elemenata.

ZDRAVSTVENI RIZICI

Ne postoje podaci o specifičnoj toksikološkoj procjeni pojedinih slitina koje se koriste u izravnome dodiru s hranom.

Iz slitina migriraju sastavni elementi.

Migracija tih elemenata općenito je niža u usporedbi s migracijom kod nelegiranih metala, uglavnom zbog mikrostrukturnoga vezanja elemenata unutar slitine.

Migracija elemenata iz slitina kontrolirana je snagom atomske veze unutar slitine. Kod većine legura sastavni su elementi međusobno vezani kemijskim vezama, stvarajući novi spoj na mikrostrukturnoj razini. Sastav nekih slitina može minimizirati migraciju metala, kao i povećati kemijsku stabilnost materijala u usporedbi s migracijom čistih metala. Prema tome, u usporedbi s čistim metalima, slitine se ponašaju drugačije u kontaktu s određenom hranom i općenito dolazi do manje migracije metalnih iona, zbog povećanja kemijske stabilnosti materijala.

Nakon provedenoga testa migracije, svaki se pojedini migrirajući element treba evaluirati (procijeniti) na osnovi toksikoloških informacija o pojedinačnom elementu.

STRATEGIJE SMANJENJA RIZIKA

Za utvrđivanje migracije potrebno je svaku slitinu pojedinačno ispitati.

Potrebno je prikupiti (poznavati) podatke o migraciji metala iz slitina koje dolaze u dodir s hranom.

U nedostatku informacija o procjeni sigurnosti slitina, potrebno je provesti procjenu migracije pojedinih elemenata u skladu sa smjernicama za pojedinačne elemente.

Slitine koje dolaze u dodir s hranom mogu sadržavati samo aluminij, krom, bakar, zlato, željezo, magnezij, mangan, molibden, nikal, platinu, silicij, srebro, kositar, titanij, cink, kobalt, vanadij i ugljik.

Slitine koje se koriste za lemljenje, a dolaze u dodir s hranom, smiju sadržavati najviše 0,5% kadmija. Kadmij se ne smije namjerno dodavati.

NEHRĐAJUĆI ČELIK

IZVORI U HRANI

Ne postoji univerzalno ograničenje na sastav nehrđajućih čelika koji se koriste za izradu opreme i pribora u dodiru s hranom. U Francuskoj i Italiji postoji zakonom regulirani zahtjev po kojemu nehrđajući čelik u dodiru s hranom mora sadržavati najmanje 13% kroma i može sadržavati nikal i mangan. Maksimalna su ograničenja postavljena na neke druge legirajuće elemente (4% za Mo, Ti, Al i Cu; 1% za Ta, Nb i Zr). U Italiji postoji „pozitivna lista" nehrđajućih čelika u dodiru s hranom. Navedeni tipovi moraju proći ispitivanja na koroziju u destiliranoj vodi, maslinovom ulju, vodenoj otopini etanola i 3% otopini octene kiseline unutar odgovarajućih uvjeta. Toj se listi mogu pridodati i novi tipovi nehrđajućih čelika nakon provedenih ispitivanja. U Velikoj Britaniji postoji niz specifikacija za čitav niz nehrđajućih čelika koji dolaze u dodir s hranom. Sličnu zakonsku regulativu imaju i druge zemlje. Nadalje, postoje europski standardi za primjenu pojedinih tipova nehrđajućih čelika. Sastav nehrđajućega čelika za izradu pribora za jelo definiran je europskim standardom (EN ISO 8442-2), koji ovisi o primjeni pribora (Tablice 1. i 2.).

Nehrđajući čelici od velike su važnosti kao materijal u dodiru s hranom i pićem, bilo da se od njega izrađuje oprema za

transport (npr. cisterne za mlijeko), procesna oprema (npr. u mliječnoj i konditorskoj industriji, proizvodnji voća, žitarica, brašna, šećera), izrada spremnika za vino, pivo, izrada pribora i opreme (npr. mješalice za tijesto, sjeckalice/mikseri u mesnoj i ribljoj industriji), odnosno gotovo za svu opremu u industriji, kuhinjama, restoranima, bolnicama itd. Od nehrđajućega čelika izrađuje se oprema i pribor za domaćinstva (npr. električno kuhalo za kavu, sudoperi, pribor za kuhanje i rezanje, pribor za jelo itd.). Zbog lakoga čišćenja i održavanja, osigurava higijensku ispravnost u pripravi i rukovanju s hranom.

Nehrđajući čelici podijeljeni su prema svojoj metalurškoj strukturi. Tipovi nehrđajućih čelika koji dolaze u dodir s hranom dijele se u sljedeće skupine: a) Martenzitni b) Feritni c) Austenitni i d) Austenitno-feritni čelici.

Tablica 1. *Sastav nehrđajućega čelika za izradu pribora za jelo (EN ISO 8442-2)*

Tipovi	Sastav (%)					
	C	**Cr**	**Ni**	**Mo**	**Mn**	**V**
Martenzitni	≤ 0,16	≤ 12	0	-	-	-
	≤ 0,26	≤ 12	-	≥ 1,3	-	≥ 0,2
Feritni	≥ 0,07	≤ 16	0	≥ 1,3	-	-
Austenitni	≥ 0,07	≤ 17	≤ 8	≥ 1	-	-
	≥ 0,15	≤ 17	≤ 4	-	≥ 10,5	-

Tablica 2. *Sastav nekih nehrđajućih čelika za izradu opreme u dodiru s hranom (Alfonsson,1994.)*

Tipovi	Oznaka	Sastav (%)*					
		C	**Cr**	**Ni**	**Mo**	**Cu**	**V**
Martenzitni	1.4028	> 0,15	12-14	-	-	-	-
	1.4116	> 0,4	14-15	-	0,5-0,8	-	0,1-0,2
Feritni	1.4016	0,08-0,12	16-18	0-0,75	-	-	-
Austenitni	1.4301	0,07	17-19,5	8-10,5	-	-	-
	1.4401	0,07	16-18,5	10-13	2-2,5	-	-
	1.4539	0,02	19-21	24-26	4-5	1,2-2,0	-
Dupleks	1.4362	0,03	22-24	3,5-5,5	0,1-0,6	0,1-0,6	-
	1.4462	0,03	21-23	4,5-6,5	2,5-3,5	-	-
Super austenitni	1.4547	0,02	19,5-20,5	17,5-18,5	6-7	0,5-1,0	-

* Uglavnom Fe i ostalih elemenata (npr. Si, Mn, N, P, S) do 100%.

Naziv „nehrđajući čelik“ označava materijal otporan na koroziju u uvjetima u kojima bi inače željezo korodiralo ili pokazalo znakove hrđe. Otpornost nehrđajućih čelika prema koroziji rezultat je prirodno stvorenoga vrlo tankoga zaštitnoga sloja, poznatoga pod nazivom i pasivni film. Krom predstavlja esencijalni (bitni) element u stvaranju i stabilizaciji pasivnoga filma. Povećanjem udjela kroma, od minimalnih 10,5% da bi materijal mogao nositi naziv „nehrđajući čelik“, na 17% ili više od 20%, značajno mu se povećava stabilnost pasivnoga filma. Taj film debljine od nekoliko angstrema (1 Å = 10^{-8} cm) nastaje gotovo trenutno u dodiru s kisikom iz zraka ili vode. Film je izrazito otporan na abraziju i lomljenje, a pri oštećenju vrlo se brzo obnavlja. Nikal pospješuje ponovnu pasivaciju, a molibden je izrazito učinkovit u stabilizaciji filma u prisutnosti klorida. Prema tome, ta se dva legirajuća elementa koriste kod velikoga broja različitih nehrđajućih čelika koji dolaze u dodir s hranom. Međutim, male količine metalnih elemenata u slitini mogu migrirati u hranu iz takve opreme pa je, prema tome, potrebno ispitati može li konzumiranje takve hrane prouzročiti neželjene pojave u probavnome sustavu kod ljudi. Općenito se smatra da migracija iz nehrđajućih čelika ovisi o vremenu. Međutim, ispitivanja su pokazala da migracija nikla iz nehrđajućega čelika opada s vremenom na minimalnu vrijednost koja je ispod 0,1 mg/m^2 (najčešće ispod 0,1 mg/kg hrane). Priprema hrane, kao što je rabarbara, kiseli kupus i umak od crvenoga vina, u potpuno novoj opremi za kuhanje od nehrđajućega čelika može dovesti do kemijske promjene površine nehrđajućega čelika. Takva se promjena promatra kao proces stvaranja zaštitnoga sloja koji smanjuje daljnju migraciju nikla. Količina nikla koja se oslobodi iz pribora/opreme kod standardnih porcija različitih tipova agresivne hrane iznosi 0-0,008 mg. Najveća migracija kroma i nikla uočena je kod posuđa pri prvome korištenju. Istraživanja provedena na migraciju kroma i nikla iz posuđa od feritnoga i austenitnoga nehrđajućega čelika te stakla pokazala su da je migracija tih elemenata u prosječnoj dnevnoj prehrani zanemariva u odnosu na prirodni udio tih elemenata u hrani. Nadalje, nije uočena značajna razlika u migraciji tih elemenata između nehrđajućega čelika i stakla.

ZDRAVSTVENI RIZICI

S obzirom na rezultate velikoga broja istraživanja o koroziji nehrđajućih čelika u različitim medijima i migraciji metala u hranu iz takvih posuda, zaključeno je da ne postoji zabrinutost po zdravlje ljudi.

Za posebne namjene (npr. mediji s visokom koncentracijom klorida) postoje specijalne vrste nehrđajućih čelika, od kojih se očekuje velika otpornost prema koroziji.

STRATEGIJE SMANJENJA RIZIKA

Ne postoji službena procjena štetnosti po zdravlje ljudi uporabom materijala i predmeta od nehrđajućega čelika u dodiru s hranom.

LITERATURA

Alfonsson E. (1994) Avesta Sheffield Corrosion Handbook for Stainless Steels, Stainless steels for the Food Processing Industries. ISBN 91-630-2122-6., str. 9–17.

CAC/RCP (2005) Code of Practice for the Prevention and Reduction of Inorganic Tin Contamination in Canned Foods, p.60.

Castle, L., Hart, A., Holmes, M.J. and Oldring, P.K.T. (2006) Approach to stochastic modelling of consumer exposure for any substance from canned foods using stimulant migration data. Food Additives and Contaminants. 23 (5) 528–538.

Codex Alimentarius Commission (1995) Doc. no. CX/FAC 96/17. Joint FAO/WHO food standards programme. Codex general standard for contaminants and toxins in foods.

Codex Alimentarius Commission (1998) Doc. no. CX/FAC 98/24. Joint FAO/WHO food standards programme. Position paper on tin.

Commission Regulation (2006), EC No 1881/2006 of 20 December 2006, Setting maximum levels for certain contaminants in foodstuffs. Official Journal of European Communities L364: 5–24.

Conti M.E., (2008) Heavy Metals in Food Packagings The State of the Art, IFCS - Intergovernmental Forum on Chemical Safety Global Partnerships for Chemical Safety, Contributing to the 2020 Goal.

Council of Europe (2002) Policy Statements Concerning Materials and Articles Intended to Come Into Contact With Foodstuffs Policy Statement Concerning Metals and Alloys, Technical Document Guidelines on Metals and Alloys Used as Food Contact Materials (13.02.2002).

Council of Europe (2004) Policy Statements Concerning Lead Leaching from Glass Tableware into Foodstuffs, Version 1 (22.09.2004).

Directive 91/338/EEC Council directive 91/338/EEC amending for the 10th time Directive 76/769/EEC on the approximation of the laws, regulations and administrative provisions of the member states relating to restrictions on the marketing and use of certain dangerous substances and preparations. L 186 p. 59.

Directive 95/2/EC European Community. European Parliament and Council Directive on food additives other than colours and sweeteners.

Directive 98/83/EC Council Directive 98/83/EC of 3 November 1998 on the quality of water intended for human consumption.

EFSA (2008) Scientific Opinion of the Panel on Food Additives, Flavourings, Processing Aids and Food Contact Materials on a request from European Commission on Safety of aluminium from dietary intake. The EFSA Journal. 754, 1-34.

EFSA (2009) Scientific opinion on Arsenic. The EFSA Journal 7 (10):1351.

EN ISO 8442-2 European Standard. Materials and articles in contact with foodstuffs - cutlery and table hollow-ware - Part 2. Requirements for stainless steel and silver-plated cutlery (ISO/DIS 8442-2:1997). Final draft, May 1997.

EN ISO 8442-3 European Standard. Materials and articles in contact with foodstuffs - cutlery and table hollow-ware - Part 3. Requirements for silver-plated table and decorative holloware (ISO/DIS 8442-3:1997). Final draft, May 1997.

European Regulation (EC) No 1935/2004 of the European Parliament and of the Council of 27 October 2004 on Materials and Articles Intended to come into Contact with Food and repealing Directives 80/590/EEC and 89/109/EEC. Official Journal of the European Communities L 338, 13/11/2004, 4-14 2004.

European Standard CEN EN 601. Aluminium and aluminium alloys - Castings - Chemical composition of castings for use in contact with food.

European Standard CEN EN 602. Aluminium and aluminium alloys - Wrought products - Chemical composition of semi products used for the fabrication of articles for use in contact with food.

Foged, J. N., Folkmar, A. J., Jepsen, E., Løvstad, P., Melsing, E., Napper, D., Riis, A., Jørgensen, C. Christiansen, Pr., Ranløv, P., Boye-Møller, A. R. (2005) Stainless steel in the food industry, Guideline no. 4.

FSA (2005) Legislation controlling materials and aricles intended to be brought into contact with food, ENFCM1, August 2005.

Holmes, M.J., Hart, A., Northing, P., Oldring, P.K.T., Castle, L., Stott, D., Smith, G. and Wardman, O. (2005) Dietary exposure

to chemical migrants from food contact materials: A probalistic approach. Food Additives and Contaminants. 22 (10) 907–919.

JECFA (1978) Evaluation of certain food additives and contaminants. Twenty-second report of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives. World Health Organization, Technical Report Series 631.

JECFA (1982) Evaluation of certain food additives and contaminants. Twenty-sixth report of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives. World Health Organization, Technical Report Series 683.

JECFA (1983) Evaluation of certain food additives and contaminants. Twenty-seventh report of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives. World Health Organization, Technical Report Series 696.

JECFA (1988) Evaluation of certain food additives and contaminants. Thirty-third report of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives. World Health Organization, Technical Report Series 776.

JECFA (1993) Evaluation of certain food additives and contaminants. Forty-first report of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives. World Health Organization, Technical Report Series 837.

JECFA (1999) Evaluation of certain food additives and contaminants. Fifty-third report of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives. WHO Technical Report Series 896. pp 87-93. World Health Organisation, Geneva.

JECFA (2005) Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives. Tin evaluation. WHO Technical Report Series 930-JECFA 64/40, WHO, Geneva.

JECFA (2006) Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives. Sixty-seventh meeting, Rome, 20-29 June 2006, JECFA/67/SC.

Kadry, S. (2008) Corrosion Analysis of Stainless Steel, European Journal of Scientific Research. 22 (4) 508-516.

Murphy, T.P., Amberg-Muller, J.P. (1996) Migration from Food Contact Materials. Katan, L.L. (ed). Blackie Academic and Professional, Glasgow, United Kingdom, pp. 111-144.

Oldring, P.K.T., and Nehring, U., (2007) ILSI Report - Packaging Materials: 7- Metal packaging for foodstuffs.

Partington, E. (2006) Stainless Steel in the Food and Beverage Industry, Materials and Applications Series, Volume 7, Euro Inox, Brussels, Belgium.

Pravilnik (2009.) o zdravstvenoj ispravnosti materijala i predmeta koji dolaze u neposredan dodir s hranom, Narodne novine br. 125/09.

SCF (1993) Reports of the Scientific committee for Food. Thirty-first series. Nutrient and energy intakes for the European Community.

WHO (1993) Guidelines for drinking-water quality. volume 1, Recommendations.

WHO (1997). Guideline for drinking water quality, second ed., volume 1, Recommendations.

WHO (1998) Guidelines for drinking-water quality. Addendum to Volume 1, Recommendations.

WHO (2004) Guidelines for drinking-water quality. Volume 1, Third Edition, Recommendations.

Plastika

Nino Dimitrov, dipl. ing.

Najzastupljenija vrsta materijala koji dolaze u neposredan dodir s hranom su materijali izrađeni od plastike, odnosno plastična ambalaža. Plastika se definira kao preradbeni materijal izrađen od polimera. Pod pojmom »plastika« podrazumijevaju se organski makromolekularni kemijski spojevi dobiveni polimerizacijom, polikondenzacijom, poliadicijom ili nekim drugim sličnim procesom iz niskomolekularnih tvari ili kemijskom izmjenom prirodnih makromolekula. U takve makromolekularne kemijske spojeve mogu se dodavati i druge tvari ili materijali. Plastomeri su sintetska ili modificirana vrsta polimera, koji zajedno s duromerima/termostabilnim polimerima čine skupinu materijala poznatih pod imenom plastika. U svijetu se danas količinski najviše proizvode četiri polimera: polietilen (PE), polipropilen (PP), poli(vinil-klorid) (PVC) i polistiren (PS), koji su u ukupnoj proizvodnji polimernih materijala zastupljeni s oko 70%. Kako bi se poboljšala preradljivost i omogućio duži vijek trajanja zapakirane hrane, najčešće se u plastiku dodaju različite vrste polimernih dodataka koji potencijalno mogu predstavljati određenu kemijsku opasnost, ukoliko migriraju u hranu. Dodatci koji se koriste u najčešće korištenim plastičnim materijalima namijenjenim za neposredan dodir s hranom, lijekovima ili materijalima za medicinsku primjenu, dijele se prema svojoj funkciji, a ne prema sastavu, prikazani su u Tablici 1. Može se reći da bi bez uporabe polimernih dodataka plastika bila gotovo bezvrijedan materijal.

Polimerni dodatci, s obzirom na svoju relativno malu molekulsku masu, posjeduju veliku mobilnost, pri čemu vrlo lako difundiraju u medij (hrana, otapalo i sl.) iz svoga okruženja, posebice u medij s povišenim sadržajem masti. Tijekom difuzije, odnosno migracije pojedinoga polimernoga dodatka u atmosferu, promjena koncentracije difuzijske supstancije

Tablica 1. *Dodatci koji se koriste u najčešće korištenim plastičnim materijalima namijenjenim za neposredan dodir s hranom, lijekovima ili materijalima za medicinsku primjenu (Pospišíl i Nešpůrek, 2008.)*

Dodatak	Polimerni materijal							
	Polietilen visoke gustoće (PE-HD)	Polietilen niske gustoće (PE-LD)	Linearni polietilen niske gustoće (PE-LLD)	Polipropilen (PP)	Polistiren (PS)	Poliamid (PA)	Poli(etilen-tereftalat) (PET)	Poli(vinil-klorid) (PVC)
Sredstva protiv zamagljivanja filma	+	+	+				+	+
Antistatici	+	+	+	+	+	+	+	+
Sredstva za pjenjenje				+	+			+
Bojila	+	+	+	+	+	+	+	+
Punila i ojačavala	+	+	+	+	+	+	+	+
Lubrikanti	(+)	+	+	+	+			+
Nukleansi	+			+		+	+	
Optički izbjeljivači	+	+	+	+	+	+	+	+
Omekšavala (plastifikatori)								+
Sredstva za sprječavanje kiselosti	+	+	+	+			+	+
Sredstva za sprječavanje razvoja mikroorganizama	+	+	+	+			+	+

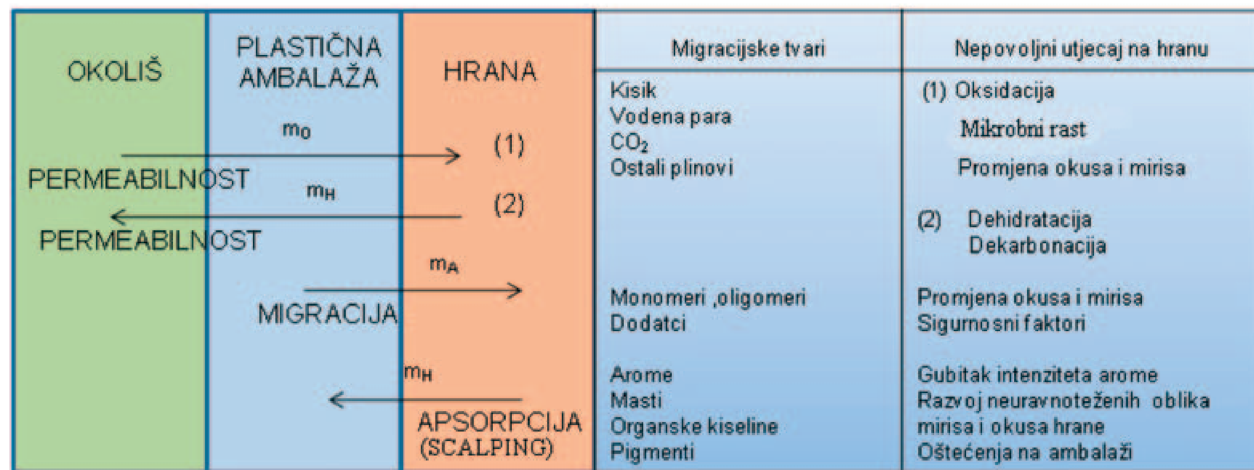
Dodatak	Polimerni materijal							
	Polietilen visoke gustoće (PE-HD)	Polietilen niske gustoće (PE-LD)	Linearni polietilen niske gustoće (PE-LLD)	Polipropilen (PP)	Polistiren (PS)	Poliamid (PA)	Poli(etilen-tereftalat) (PET)	Poli(vinil-klorid) (PVC)
Benzofuranon (lakton)	+	+	+	+	(+)			
Sredstva za dehidrataciju							+	
Dialkil-hidroksilamin				+				
Toplinski stabilizatori (organotin, metalni sapuni)							+	+
Stabilizatori na bazi tercijarnih amina (*eng. Hindered amine*)	+	+	+	+	+	+	(+)	
Organski fosfati (ne kao tvari za sprečavanje zapaljivosti)							+	+
Organski fosfit i fosfonit	+	+	+	+	+		+	+
Fenolni antioksidansi	+	+	+	+	+	+	+	+
Tioeteri				+	+			
UV-stabilizatori	+	+	+	+	+	+	+	

odvija se unutar svakoga dijela plastike. Osim dodataka, od niskomolekularnih tvari koje mogu migrirati u hranu, svako treba spomenuti i rezidualne monomere i oligomere koji su izrazito reaktivni i u većoj ili manjoj mjeri toksični. Mnogi oksidativni oblici monomera stvaraju metabolite koji mijenjaju biološku homeostazu, izazivajući promjene kod izloženih organizama.

Nepotpuna polimerizacija te krivi odabir vrste materijala koji će doći u neposredan dodir s pojedinom vrstom hrane rezultira zaostajanjem reaktivnih monomera, oligomera ili dodataka, koji onda mogu migrirati u hranu, čime nepovoljno utječu na zdravstvenu ispravnost hrane, a, u analitičkome smislu, manifestiraju se povišenim vrijednostima globalne i specifične migracije. Procjena rizika vezana za potencijalnu izloženost migracije rezidualnih monomera iz polimernih materijala složen je postupak koji uključuje:

a) početnu koncentraciju monomera u polimernome materijalu
b) procjenu mogućega kontakta polimernoga materijala s hranom ili ljudima
c) izračune procjene ljudskoga kontakta s rezidualnim monomerima
d) informacije o toksičnosti monomera, uključujući podatke o faktorima karcinogeneze, vrijednosti NOEL-a (eng. no observable effect level) ili podatke koji se mogu koristiti pri procjeni sigurnosnih vrijednosti izloženosti ljudi monomerima.

Prednost plastike, odnosno plastične ambalaže, je svojstvo da čuva, odnosno smanji, gubitke važnih komponenata iz hrane, kao što su to voda i aroma. Plastična ambalaža sposobna je usporiti, pa čak i spriječiti, štetan utjecaj na sadržaj izazvan iz okoliša, zrakom, svjetlom i mikroorganizmima. Sve navedeno ne bi bilo moguće bez korištenja polimernih dodataka, kojima je cilj da ambalaža što duže održava hranu u zdravstveno ispravnome stanju. Na Slici 2. prikazane su mo-



Slika 2. *– Moguće interakcije između plastične ambalaže, hrane i okoliša te nepovoljan utjecaj na hranu.*

guće interakcije između plastične ambalaže, hrane i okoliša te njihov nepovoljan utjecaj na zdravstvenu ispravnost hrane.

Migracija, kao rezultat difuzije u plastiku i prijenosa tvari iz plastike u hranu, vezana je za hlapljivost i molarnu masu migranta (organskih supstancija) te za osnovnu difuziju, s obzirom na vrstu polimernoga materijala.

Vrlo važan faktor o kojem se ne vodi dovoljno računa prilikom odabira vrste plastičnih materijala za određen tip hrane (kiselu, masnu i neutralnu) inertnost je polimera, o čemu će ovisiti i prijenos tvari (difuzija) u hranu. Što je materijal inertniji, to će i kemijska opasnost, u smislu migracije toksične tvari u hranu, biti manja. To je posebice važno ukoliko se radi s recikliranim materijalima, gdje je potreban poseban oprez. Inertnost najčešće korištenih polimernih materijala za pakiranje hrane pada u sljedećem nizu:

Poli(etilen-naftalat) (PEN), poli(etilen-tereftalat) (PET), poli(vinil-klorid) (PVC) > polistiren (PS) > polietilen visoke gustoće (PE-HD), polipropilen (PP) > polietilen niske gustoće (PE-LD)

Budući da su poli(etilen-naftalat) (PEN) i poli(etilen-tereftalat) (PET) najinertniji materijali te, osim što su poželjni za pakiranje hrane, pogodno ih je i oporabiti u tvorevine za neposredan dodir s hranom. Tu treba naglasiti da prilikom odabira plastične ambalaže za neposredan dodir s hranom cijena plastičnoga materijala ni u kome slučaju ne jamči njegovu zdravstvenu ispravnost niti sigurnost hrane. Prilikom odabira materijala ili predmeta za neposredan dodir s hranom, osim svega navedenoga, postoji još i dodatna kemijska opasnost koju valja spomenuti, a to su tzv. nenamjerno dodane supstancije (*eng. NIAS Not Intentionally Added Substances*), koje, kao i neki drugi zakonski neregulirani toksični migranti, nastaju kao reakcijski nusprodukti sirovina u postupku polimerizacije ili kao produkti razgradnje. Takve su supstancije najčešće sastavni dio tiskarskih bojila ambalažnoga materijala ili adheziva, koji služe kao veziva za višeslojne laminirane folije i nisu u neposrednome dodiru s hranom. Te supstancije u vrlo kratkome vremenskome periodu mogu migrirati u kontaktnu površinu materijala ili predmeta koji dolazi u neposredan dodir s hranom, a i iz njega u sadržaj, odnosno u hranu nakon pakiranja. Ta je problematika postala aktualna 2005./2006. godine, kada se pojavila situacija s ITX-om (izopropil-tioksantonom), koji se koristi kao fotoinicijator u procesu fiksiranja, sušenja boje na površini ambalaže. Supstancije tiskarskih bojila za ambalažu mogu omekšati otapanjem međufazne površine višeslojnih materijala te vrlo brzo migrirati u hranu u velikim količinama, koje nisu očekivane, s obzirom na difuzijska svojstva pojedinoga polimernoga materijala, odnosno njegovu inertnost. Taj slučaj migracije primjećen je i kod najinertnijih materijala koji imaju niski koeficijent difuzije, kao što su PET i PS.

PVC

Poli(vinil-klorid), osim što je jedan od najvažnijih sintetičkih polimernih materijala, jedan je i od najčešće korištenih polimernih materijala za ambalažu koja dolazi u neposredan dodir s hranom. Kada bi PVC bio otkriven u današnje vrijeme, njegova bi komercijalna uporaba bila dovedena u pitanje, zbog toga što je podložan toplinskoj i foto-oksidativnoj razgradnji, a današnju široku primjenu prvenstveno zahvaljuje razvoju polimernih dodataka, koji mu daju stabilnost pri sobnoj temperaturi. Puno mekši i preradljiviji polimer dobiva se kopolimerizacijom ili miješanjem s omekšavalima, pri čemu se tako omekšani PVC koristi kao sintetička koža, u građevinarstvu, pri izradi tuba, cijevi, filmova obuće i igračaka. Isto tako valja spomenuti da se omekšani PVC koristi za izradu Twist –off poklopaca (brtvila), kao i za izradu opreme i uređaja za transfuzijske pripravke. Di-(2-etil-heksil)-ftalat (*engl.diethylhexyl phthalate – DEHP*) najčešće je korišteno omekšavalo u PVC-u, pri čemu više od 50% upotrijebljenih estera ftalne kiseline u industriji polimera otpada upravo na DEHP. Prema Pravilniku o razvrstavanju, označavanju, obilježavanju i paki-

Tablica 2. *Toksičnosti DEHP-a na raznim organima*

Organ	Učinak	Vrsta n = broj životinja	Doza	Vrijeme izloženosti	Referenca
Testisi	Tubularna atrofija i degeneracija Disorganizacija seminiferne tubulske strukture u mužjaka offspring Testikularna i epididimalna atrofija i testikularna ageneza; Hemoragični testisi; hipospadija	Štakori, n=nije zabilježen broj istraživanih životinja Štakori, n=36 ograđenih, 7 offspring po ogradi Štakori, n=69	0,9 i 1,9g/kg/dan u dijetnoj ishrani cca 3,0-3,5mg/kg/dan u vodi 750mg/kg/dan u dijetnoj ishrani	90 dana Prvi dan od gestacije do 21. dan nakon poroda 14. dan od gestacije do trećega dana dojenja	Shaffer i dr. (1945.) Arcadi i dr (1998.) Gray i dr (1999.)
Stanična kultura testikularnih stanica	Sertolijeve stanice/ gonociti podijeljene	Štakor (neonatalni)	27µg/L koncentracija MEHP u kulturi	48h	Li i dr. (1999.)
Ovariji	Potisnuta ili odgođena ovulacija, potisnuta proizvodnja estradiola, policistični ovariji	Štakori, n=6-9 po grupi, 8 grupa	2g/kg/dan u hrani	3-12 dana	Davis i ost.
Pluća	Respiratotni distres, patološke promjene nalik na bolest hijalinske membrane	Humani neonatus, n=3	0,001-4,2mg/h tijekom umjetne ventilacije	12-30 dana	Roth i dr. (1998.)
Srce	Smanjenje srčane frekvencije i krvnoga tlaka	Štakori, n=5	Granica učinka: 20mg MEHP (srčana frekvencija) 75mg MEHP (tlak)	Kratkotrajna – doza svake minute	Rock i dr. (1987.)

Organ	Učinak	Vrsta n = broj životinja	Doza	Vrijeme izloženosti	Referenca
Bubrezi	Smanjenje klirensa kreatinina; cistične promjene	Štakori, n=65	2mg/kg, 3x tjedno u dijetnoj ishrani	1 godina	Crocker i dr. (1988.)
	Degeneracija fokalnih tubula; atrofija; cistični renalni tubuli	Miševi,m=60 PPAR α± *	12,000ppm u hrani	4,8 i 24 tjedna	Ward i dr. (1988.)
Fetus/ embrio	Fetalna smrt, ekzencefalija, otvorene neuralne tube, smanjena veličina	Miševi, n=89 stelja PPAR α±	1000mg/kg u dijetnoj ishrani na 8. i 9. dan gestacije	2 dana	Peters i dr. (1997.)
Jetra	Histološke abnormalnosti, smanjena funkcija jetre	Rhesus majmuni (nezreli), n=12	Nije direktno dređeno; intravenski primana krv iz PVC spremnika, ukupna doza 87,5-290mg	1 godina	Kevy and Jacobson (1982.)
	Hepatocelularni adenom	Štakori, n=330	146,6mg/kg/dan u dijetnoj ishrani	104 tjedna	Moore (1996.)

ranju opasnih kemikalija, di-(2-etil-heksil)-ftalat razvrstan je u grupu reproduktivne otrovnosti kategorije 2. U Tablici 2. prikazane su toksičnosti DEHP-a na raznim organima.

Od ostalih estera ftalne kiseline koji se koriste kao omekšavala, važno je spomenuti dimetil-ftalat (DMP), dietil-ftalat (DEP), dibutil-ftalat (DBP), butilbenzil -ftalat (BBP), di-N-oktil- ftalat (DNOP), di-izodecil ftalat (DIDP), di-izononil-ftalat (DINP), kao i adipate di-(2-etil-heksil)-adipat (DEHA). Dibutil-ftalat; butilbenzil-ftalat, prema zahtjevima Pravilnika, razvrstani su, osim u kategoriju 2, i u kategoriju 3 reproduktivne otrovnosti. Topljivost estera ftalne kiseline u vodi ovisi o njihovoj kemijskoj strukturi. Esteri ftalne kiseline, koji u strukturi imaju kratku alkilnu skupinu kao što je metilna, imaju svojstvo znatne topljivosti u vodi, za razliku od onih s dugim alkilnim lancima, kao što je di-(2-etil-heksil)-ftalat ili ftalati s aromatskim jezgrama u pokrajnjim lancima, koji su u vodi su slabo topljivi. Takve ftalatne estere karakterizira svojstvo lipofilnosti te se više vežu i nakupljaju u mastima, organskim tvarima i

Tablica 3. *Ograničenja uporabe estera ftalne kiseline u materijalima i predmetima koji dolaze u neposredan dodir s hranom.*

Ester ftalne kiseline	Ograničenje
DEHP	Samo za višekratnu uporabu predmeta koji dolaze u neposredan dodir s masnom hranom
DBP	Samo za višekratnu uporabu predmeta koji dolaze u neposredan dodir s masnom hranom
BBP	Samo za jednokratnu uporabu za nemasnu hranu i predmete koji se koriste za višekratnu uporabu
DIDP	Samo za jednokratnu uporabu za nemasnu hranu i predmete koji se koriste za višekratnu uporabu
DINP	Samo za jednokratnu uporabu za nemasnu hranu i predmete koji se koriste za višekratnu uporabu

sedimentu. Lipofilna priroda estera ftalne kiseline može imati nepovoljan utjecaj na zdravstvenu ispravnost hrane, posebice hrane s povišenim sadržajem masnoće. Europska komisija propisala je ograničenja za ftalate koji se koriste kao omekšavala u materijalima i predmetima koji dolaze u neposredan dodir s hranom.

Djeca su daleko više izložena ftalatima u dječjim igračkama, grizalicama i proizvodima za umirivanje djece te su ih zemlje članice Europske unije 1998. godine privremeno zabranile. Izloženost esterima ftalne kiseline u hrani postoji i iz okoliša, npr. iz otpadnih voda koje mogu dospjeti u vodotokove te iz zraka u poljoprivredne usjeve, kao i iz ostalih materijala koji nisu namijenjeni za neposredan dodir s hranom (podovi, zidovi oprema u prehrambenoj industriji igračke itd.). Četiri vrste istraživanja provedenih u Njemačkoj, Norveškoj, Kanadi i Velikoj Britaniji na mlijeku i mliječnim proizvodima dokazala su prisutnost estera ftalne kiseline, posebice DEHP-a. Ta su istraživanja posebice značajna, budući da je poznato da se PVC koristi za izradu transportnih traka za mlijeko, kao i za izradu sisnih muzilica za mužnju krava. Istraživanje mlijeka u Njemačkoj i Norveškoj dobivenoga ručnom mužnjom krava dokazalo je prisutnost ftalata u mjerljivim količinama, a u Norveškoj je dokazana korelacija sadržaja masti u mlijeku s povišenim koncentracijama DEHP-a u mlijeku, isto tako i korelacija između mlijeka istoga sadržaja masnoće dobivenoga ručnom mužnjom i automatskim muzilicama s povišenim koncentracijama ftalata u mlijeku. Isto tako, u Kanadi je dokazana prisutnost povišenih koncentracija DEHP-a, DBP-a i BBP-a u mlijeku, koji potječu iz tiskarskih bojila za ambalažu te iz premaza za ispiranje, koji se koriste u proizvodnji višeslojne papirno/aluminijske ambalaže za neposredan dodir s hranom.

2004. godine primijećena je povišena specifična migracija omekšavala iz twist off metalnih poklopaca za staklenke, koje su služile kao ambalaža za masnu hranu. Tipična masna hrana koja se pakira u staklenke su umaci koji sadrže 3% ulja, ajvar, zatim paste te hrana koja se čuva u ulju, kao što su artičoke, masline ili gljive. Brtva za Twist off poklopce izrađuje se od plastisola, koji je po sastavu PVC, u kojem je dodano 25-45% dodataka. Povišene vrijednosti specifičnih migracija ftalata u masnoj hrani iz poklopaca bile su skoro i 20-ak puta više od onih maksimalno dopuštenih, odnosno više od 1000 mg/kg. Isto tako treba napomenuti da je namjena tih proizvoda dugi vijek trajanja, čak i do 5 godina, što samo pogoduje migraciji ftalata u hranu. Proizvođači poklopaca pokušali su riješiti tu problematiku korištenjem sirovina koje nisu omekšane ftalatima. 2005. godine talijanski proizvođač poklopaca na tržištu počeo je prodavati poklopce isključivo na bazi poli-adipata, dok su ostali proizvođači počeli koristiti mješavine izrazito viskoznih poliadipata s epoksidiranim sojinim uljem (ESBO), di-butil-sebacatom (DBS) te ostala omekšavala koja imaju manju viskoznost.

PVC, osim potencijalno karcinogenih dodataka, sadrži i izrazito reaktivni i karcinogeni vinil-klorid monomer. Vinil-klorid monomer pri sobnoj je temperaturi bezbojan plin (točka vrelišta -13,5°C), zbog čega se i skladišti i transportira kao tekućina pod visokim tlakom. Spaljivanjem PVC-a nastaje HCl, što isto predstavlja određeni zdravstveni i ekološki rizik, posebice kod energijske oporabe toga materijala.

Prve indikacije o karcinogenosti vinil–klorida pojavile su se početkom 70-ih godina prošloga stoljeća kod osoba koje su radile na poslovima pranja kemijskih reaktora u tvornici polimera, pri čemu su bili izloženi visokim koncentracijama vinil-klorida, što je prouzročilo angiosarkomom jetre, što je inače vrlo rijetki oblik karcinoma. Izravna povezanost izloženosti visokim koncentracijama VCM-a radnika dokazana je mjerenjem zraka u tvorničkim prostorijama, gdje se proizvodio PVC. Taj je slučaj, zapravo, označio prekretnicu u proizvodnji i preradi PVC-a. Upravo je obolijevanje od rijetkoga karcinoma jetre presudilo da količina rezidualnoga vinil-klorida monomera s 300-400

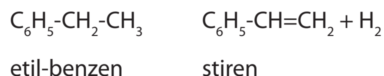
ppm (mg/kg), koliko je iznosila 60-ih godina prošloga stoljeća, pa 2-5 ppm, koliko je iznosila 1976. godine, bude snižena ispod vrijednosti od 1 ppm, koliko iznosi i danas. Maksimalno dopuštena vrijednost specifične migracije vinil klorida u hranu ili modelnu otopinu iznosi 0,01 ppm, dok maksimalno dopuštena količina vinil-klorida u materijalu iznosi 1ppm. Te su vrijednosti propisane Pravilnikom o zdravstvenoj ispravnosti materijala i predmeta koji dolaze u neposredan dodir s hranom, odnosno EU Direktivama 78/142 EEC i 80/766 EEC i 81/432 EEC.

PVC se do prije nekoliko godina koristio za transport i distribuciju vode za piće, upravo zbog svoje fleksibilnosti i pristupačne cijene. Kako bi im se poboljšala uporabna svojstva, PVC cijevi omekšavaju se različitim vrstama dodataka, koji mogu biti anorganskoga ili organskoga podrijetla. 1983. godine zabilježena je specifična migracija vinil-klorid monomera iz cijevi u vodu za piće u koncentracijama višim od 50 ppm-a, koje, na laboratorijskim miševima, izazivaju karcinom. Isto tako, dokazano je da količina ukupno otopljenih tvari, kao i pH vrijednost vode za piće, pogoduju migraciji vinil-klorid monomera, što ima nepovoljan učinak na zdravstvenu ispravnost vode za piće. Primjećeno je da porast količine ukupno otopljenih tvari u vodi za piće rezultira povišenim vrijednostima specifične migracije vinil-klorid monomera. Isto tako, pri niskim pH vrijednostima voda djeluje korozivno na kontaktnu površinu PVC-a, pri čemu dolazi do izraženije specifične migracije vinil-klorid monomera. Porast temperature, također, pogoduje migraciji vinil-klorid monomera, međutim specifična migracija primjećena je tek u toploj vodi, pri temperaturama višim od 45^{o}C, što je i očekivano, budući da brzina reakcije raste porastom temperature. Od ostalih značajnijih kontaminanata koji se mogu naći u PVC-u su dioksini. U osam uzoraka PVC ambalaže koji su ispitivani na sadržaj dioksina izmjerene su koncentracije od 2,6-6,9 ng TEQ/kg PVC, pri čemu je maksimalno procjenjena specifična migracija dioksina u hranu iznosila 0,07 ng TEQ/kg. PVC je do prije nekoliko godina bio i prvi izbor pri odabiru materijala za izradu transfuzijskih vrećica, kao i opreme koja se koristi za pakiranje transfuzijskih pripravaka, dok je danas ipak prvi izbor polietilen. Upravo zbog stalnih pritisaka potrošača, s obzirom na moguće specifične migracije monomera i dodataka iz PVC-a, proizvođači materijala i predmeta koji dolaze u neposredan dodir s hranom polako PVC zamjenjuju poliolefinima ili PET-om.

POLISTIREN (PS)

Polistiren (PS) je osnovni i najvažniji polimer koji čini skupinu stirenskih plastomera sa širokom primjenom i to u proizvodnji ambalaže, igračaka, namještaja, predmeta opće uporabe, električnih materijala i dr. Polistiren krase vrlo dobra preradbena svojstva, kao i mogućnost kopolimerizacije s drugim monomerima. Stiren se lako kopolimerizira drugim monomerima, a najvažniji kopolimer je stiren/akrilonitril (SAN) kopolimer stirena (oko 70%) i akrilonitrila, koji sadrži bolja mehanička svojstva i veću otpornost na kemikalije, masti i ulja od PS-a. Kopolimer s oko 30% akrilonitrila ima najviše vrijednosti čvrstoće. Modifikacijom ili kopolimerizacijom s elastomerom dobiva se dvofazni sustav polistirena i fino dispergiranih čestica, najčešće polibutadiena, pri čemu se taj modificirani polimer zove polistiren visoke udarne žilavosti (PS-HI). Akrilonitril/butadien/stirenska plastika (ABS) je terpolimer, pri čemu se butadien smatra suspektnim karcinogenom izrazite hlapljivosti (Tv= -4,5oC) i niske topljivosti u vodi. Specifičnu migraciju butadiena u hranu, zbog svoje izrazite volatilnosti, vrlo je teško dokazati standardnim analitičkim metodama. Ograničenja u pogledu specifične migracije butadiena (SML) u hranu iznose 0,02 mg/kg, odnosno ispod granice detekcije, dok maksimalno dopuštena količina (Qm) u materijalu, odnosno gotovome proizvodu, iznosi 1 mg/kg. Polistiren ima visoku propusnost na plinove i pare, a u široj se primjeni koristi za pakiranje hrane koja ima kraći rok trajanja te hrane koja se čuva u hladnjaku i s ne previsokim sadržajem masti, kao što je to npr. jogurt, sladoled, šlag za kavu i svježi sir. Isto tako, PS se koristi kao ambalaža za pakiranje mlijeka,

za izradu posuđa, pribora i opreme za jednokratnu uporabu te kao farmaceutska ambalaža. Stiren monomer koristi se kao osnovna polazna kemijska sirovina za dobivanje polistirena. Osnovna polazna sirovina za dobivanje stirena je, također, i etilbenzen, prema reakciji (ILSI Europe Packaging Material Task Force, 2002.):



Potencijalni zdravstveni rizik i kemijsku opasnost kod toga materijala predstavlja specifična migracija stiren monomera, dimera, trimera te tetramera u hranu. Akutna toksičnost stiren monomera manifestira se pojavama, kao što su iritacija kože i mukozne membrane te u činjenici da posjeduje narkotična svojstva. Specifična migracija stiren monomera u hrani najčešće izaziva kvarenje hrane, kao i pojavu nepoželjnih okusa. Količina stiren monomera u gotovim proizvodima koji se koriste za neposredan dodir s hranom ograničena je s 500 ppm (mg/kg) i regulirana je Pravilnikom o zdravstvenoj ispravnosti materijala i predmeta koji dolaze u neposredan dodir s hranom. Općenito, monomeri, dimeri i trimeri stirena određuju se plinskom kromatografijom plameno-ionizacijskim detektorom (GC-FID-HS) ili detektorom masa (GC/MS).

Jedna od relativno novijih tehnika određivanja monomera i oligomera stirena plinska je kromatografija s pirolitičkom jedinicom (GC/MS-PYRO). Piroliza-GC/MS ne zahtijeva relativno dugotrajnu pripremu uzoraka, već se komadić uzorka (cca 150 µg ili oko 1 µL, ukoliko se radi o tekućem uzorku), trenutačno pirolizira pri temperaturi od 400 do 600°C te u struji He kao plina nosioca ulazi u separacijsku kolonu, gdje se razdvajaju produkti pirolize i daju pirogram s odgovarajućim masenim spektrom.

Dokazano je da je omjer specifične migracije stiren monomera u vodeni medij ili u masnu hranu izravno proporcionalan s količinom rezidualnoga stiren monomera u polimernome materijalu, kao i s vremenom čuvanja hrane. Dimeri i trimeri polistirena suspektne su tvari koje mogu djelovati kao endokrini „disruptor" – „prekidač" (engl. Endocrine Disruptor). Ta je činjenica posebice zabrinjavajuća, budući da se PS koristi kao posuđe za jednokratnu uporabu, odnosno za šalice u automatima za kavu ili za tanjure, odnosno za spremnike u kojima se čuva topla juha ili njoki, pri čemu se može očekivati specifična migracija dimera i trimera stirena u hranu koja je pri povišenoj temperaturi u kontaktu s PS-om. Taj je slučaj zabilježen u nekim azijskim zemljama. Kasnija istraživanja ipak nisu potvrdila povezanost monomera, dimera i trimera stirena s endokrinom, androgenom i anti-androgenom te tireoidnom aktivnošću. Jedan od mogućih razloga zbog čega se oligomeri stirena nisu mogli povezati s endokrinom aktivnošću možda je nedostatak fenolnoga kisika, koji je sastavni dio u kemijskoj strukturi fenola, a koji igra vrlo važnu ulogu u vezanju endokrinoga disruptora. Osim spomenutoga polistirena, postoji i pjenasti polistiren, koji se koristi za neposredan dodir s hranom, najčešće kao podložak za meso u mesnicama ili ribarnicama. Prilikom ispitivanja tih materijala, potencijalnu kemijsku opasnost predstavljaju hlapive organske supstancije, koje potječu od broma iz dodanoga heksabromciklo-dodekana, a njihova maksimalno dopuštena koncentracija iznosi 15 mg/dm^2 površine materijala. Općenito, posljednjih nekoliko godina polistiren kao materijal ubrzano se zamjenjuje u široj primjeni polipropilenom PP. Međutim, razloge, ipak, prvenstveno treba tražiti u puno nižoj cijeni poliolefina na tržištu polimernih materijala, a ne zbog mogućih uzroka zdravstvene neispravnosti hrane prouzročene tim materijalom.

POLIAMID (PA)

Potencijalne kemijske opasnosti ovise o polaznim sirovinama koje se koriste za dobivanje i preradbu PA u materijale za neposredan dodir s hranom. Poliamid (PA) je opći naziv za grupu polimera koji se razlikuju po rasporedu konstitucijsko-

ga C atoma, koji je osnova u strukturi polimernoga lanca. PA je još poznat i pod komercijalnim nazivima Nylon ili Perlon. PA 6, PA 12, PA 6/66, PA 6/12 i PA 11 imaju značajnu ulogu u proizvodnji materijala i predmeta koji dolaze u neposredan dodir s hranom. Inače, taj se materijal, s obzirom na svoje karakteristike, ali i cijenu, može svrstati u skupinu konstrukcijskih polimernih materijala. Zahvaljujući svojim dobrim mehaničkim, kemijskim, ali i termalnim svojstvima, PA posjeduje dobra barijerna svojstva spram masnoće i aroma te umjerena barijerna svojstva spram vlage. Prilikom preradbe i proizvodnje PA postoji mogućnost da monomeri kaprolaktam i laurolaktam zajedno s nižim oligomerima, zbog svoje relativno niske molekulske mase i visokoga difuzijskoga potencijala, zaostanu u PA-u i migriraju u hranu. Kaprolaktam i laurolaktam imaju vrlo sličnu kemijsku strukturu, a moguće ih je razlikovati prema molekularnoj masi, pri čemu je molekularna masa kaprolaktama (6 C atoma po ponavljajućoj jedinici) 113 Daltona, a laurolaktama (12 C atoma po ponavljajućoj jedinici) 119 Daltona. Budući da su difuzija i migracija ovisni o molekularnoj masi, za očekivati je specifičnu migraciju oligomera PA12, uključujući i pentamere, koji imaju molekularnu masu od 865 Daltona. Nekoliko je studija dokazalo specifičnu migraciju monomera, dimera i oligomera iz PA6 u različite vrste modelnih otopina hrane. S obzirom na vrlo sličnu strukturu, slične su pojave zabilježene i kod PA12. PA 12 posebice ima široku primjenu za neposredan dodir s hranom, gdje se koristi kao umjetni ovitak ili u obliku crijeva, u koje se pakiraju različite vrste salama, kobasica i sl. Ti ovitci prilikom preradbe i proizvodnje podložni su tretiranju vrelom vodom ili vrućom parom s vanjske strane, kao i visokim temperaturama od masne hrane s unutarnje kontaktne površine, što može pogodovati migraciji rezidualnih monomera i oligomera. Iako kaprolaktam ne pokazuje izrazitu toksičnost oralnom primjenom, može izazvati manji efekt odgađanja termo regulacije te nepovoljne organoleptičke promjene hrane, odnosno gorak okus. Kaprolaktam i laurolaktam u hrani ili odgovarajućoj modelnoj otopini određuju se tehnikama plinske kromatografije plameno-ionizacijskim detektorom (GC-FID) ili masenim detektorom (GC/MS) te tekućinskom kromatografijom visoke djelotvornosti (HPLC). Specifična migracija (SML) kaprolaktama i laurolakrama u hranu, prema zahtjevima Pravilnika, ne smije iznositi više od 15 mg/kg hrane za kaprolaktam te više od 5 mg/kg hrane za laurolaktam. PA za neposredan dodir s hranom dobiva se iz različitih polaznih sirovina, pri čemu su, kao što je već navedeno, neke od njih ciklički monomeri i oligomeri, kao npr. laurolaktam ili kaprolaktam u PA 6 i u PA12.

Ostale vrste PA dobivaju se iz različitih vrsta diamina i dikiselina, a tako se i označavaju; npr. PA 66 (najlon 66) dobiven je iz heksametilen-diamina i adipinske kiseline, dok su ostali najloni, kao što su npr. najlon 6/66, najlon 6/12 ili najlon 6/69, dobiveni kondenzacijom kaprolaktama i ostalih diamina i dikiselina. Kuhinjski pribor, kao što su kutljače, grabilice, vilice ili velike žlice, najčešće se proizvodi upravo od PA 66. Upravo kod pribora za neposredan dodir s hranom, posebice koje je crne boje, zabilježena je specifična migracija primarnih aromatskih amina, kao što su npr. anilin i 4,4'- metilendianilin (MDA). 4,4'- metilendianilin (MDA) koristi se kao komonomer za stabilizaciju pri visokim temperaturama u proizvodnji polimera, od toga 98% za proizvodnju 4,4'- metilendianilin izocijanata (MDI). Zbog sve češće pojave migracije PAA iz kuhinjskoga pribora, u Njemačkoj, Norveškoj i Sloveniji Odjel za kemiju hrane danskog Instituta za hranu i veterinarska istraživanja proveo je monitoring na tržištu (Danish Institute for Food and Veterinary Research, 2004.). Na 6 od 11 uzoraka primjećena je specifična migracija PAA čak i do 10x viših vrijednosti od maksimalno dopuštenih. U Sloveniji je, isto tako, zabilježena specifična migracija primarnih aromatskih amina na 14 uzoraka kuhinjskoga pribora crne boje koji su se trebali naći na tržištu i to u koncentracijskome rasponu

između 0,033–5,090 mg/kg. Maksimalno dopuštena specifična migracija (SML) primarnih aromatskih amina u hranu, prema zahtjevima EU Direktive (Directive 2002/72/EC), kao i Pravilnika o zdravstvenoj ispravnosti materijala i predmeta koji dolaze u neposredan dodir s hranom, iznosi 0,02 mg/kg. Količinu dnevnog unosa primarnih aromatskih amina iz kuhinjskoga pribora moguće je procijeniti na osnovi vrste i površine kuhinjskoga pribora te izloženosti izražene kao anilin/kg težine/dnevno, što, kada se izračuna, iznosi 0,25-97 µg/kg/ za odraslu osobu težine 60 kg te 1,53-291 µg/kg/ za dijete mase 10 kg. Kada se govori o specifičnoj migraciji primarnih aromatskih amina, odnosno izocijanata, onda je bitno spomenuti i višeslojnu ambalažu (laminate), koja, također, može biti potencijalni izvor primarnih aromatskih amina. Primjenu kod višeslojnih ambalažnih folija (laminata) PA ima zahvaljujući dobrim barijernim svojstvima i tu se može dobro kombinirati s polietilenom (PE), koji ima dobra barijerna svojstva na vodenu paru i termostabilnost pri višim temperaturama. Osim PA, kao vezivo u višeslojnoj ambalaži koristi se poliuretan (PU), kod kojeg je, također, moguća specifična migracija primarnih aromatskih amina, budući da su veziva za višeslojne materijale najčešće na bazi izocijanata. Sirovine za dobivanje poliuretana su, osim toga, poli-, oli- i di-izocijanati. Primarni aromatski amini potječu od kemijskih reakcija slobodnih nereaktivnih izocijanatnih monomera s vodom, što jako ovisi o polimerizaciji. Primarni aromatski amini mogu nastati samo ukoliko postoji nereaktivni monomer ili zbog nepotpune konverzije u procesu otvrdnjavanja (*eng. curing*) pri polimerizaciji. Tijekom procesa otvrdnjavanja poliuretanskih veziva koncentracija se potencijalno karcinogenih monomera smanjuje, budući da reagiraju s polimernim lancima, pri čemu bi na kraju procesa svi trebali izreagirati, što, zapravo, često u praksi i nije slučaj. Vrijeme i temperatura imaju glavnu ulogu u postupku otvrdnjavanja, u kojem bi se onda poliuretanu omogućilo da stvori koherentnu mrežu povezujući se s ostalim slojevima u laminatu. Ukoliko se to nije dogodilo, onda neizreagirani slobodni izocijanati mogu migrirati na kontaktnu površinu ambalažnoga materijala i stvarati amine reakcijama s vodom iz hrane. Ukoliko su i voda i monomer topljivi, voda će s izocijanatom regirati kao sekundarni alkohol, pri čemu će reakcijom hidrolize nastati vezani nestabilni spoj koji oslobađa CO_2 i stvara primarne aromatske amine, prema formuli:



$$RNCO + H_2O \longrightarrow [RNHCOOH] \longrightarrow RNH_2 + CO_2$$

Jedan od najvažnijih primarnih aromatskih amina je anilin. Anilin je sirovina za dobivanje više od 300 kemijskih spojeva. Koristi se kao sirovina za bojila i pigmente, eksplozive, pesticide, elastomere (ubrzivač vulkanizacije) lijekove i dr. Anilin je svrstan u B2 grupu kao potencijalni karcinogen za čovjeka, jer je prema istraživanjima na štakorima, koja je provela Američka agencija za zaštitu okoliša (EPA) 1985. godine, dokazano da izaziva tumor slezene. Izloženost anilinu i njegovim derivatima potencira stvaranje metabolita fenil-hidroksilamina, koji oštećuje protein hemoglobin, odgovoran za transport kisika u krvotoku, pri čemu oštećeni protein ne može transportirati kisik koji se vezao na anilin, zbog čega dolazi do methemoglobinemije, koja je i glavni uzrok trovanja anilinom (420 µg/kg). Neki od primarnih aromatskih amina, kao što su 2,4-diaminotoulen i 4,4' metilendianilin, klasificirani su od Međunarodne Agencije za istraživanje karcinoma kao mogući karcinogeni za ljude i kao takvi ne smiju biti dokazani u hrani. Općenito, anilin i njegovi derivati klasificiraju se kao iritansi, alergeni, mutageni i karcinogeni spojevi. Osim aromatskih, i alifatski izocijanati s pripadajućim aminima također mogu imati toksikološki značaj. Ukupna količina primarnih aromatskih amina određuje se spektrofotometrijski i izražava kao anilin. Ta tehnika više služi kao screening (kvalitativno određivanje), dok se količina pojedinoga identificiranoga spoja određuje tekućinskom kromatografijom spektrometrom masa (LC/MS) ili plinskom kromatografijom sa spektrometrom masa (GC/MS).

Kako bi se spriječile pojave specifične migracije amina i izocijanata, odnosno smanjila moguća kemijska opasnost od tih spojeva, potreban je pojačan nadzor nad kritičnim točkama u industrijskoj proizvodnji ili uvođenje HACCP sustava.

POLIKARBONAT (PC)

Polikarbonat (PC), isto kao i PA, po svojim svojstvima možemo svrstati u skupinu konstrukcijskih polimernih materijala. Za razliku od ostalih polimera, PC spada u polimerne materijale nešto višega cjenovnoga razreda, što je u skladu s njegovim karakteristikama. Zahvaljujući izvrsnoj kombinaciji svojstava, polikarbonati se primjenjuju u velikome broju područja, ponajprije kao konstrukcijski polimerni materijali: u graditeljstvu (ploče za ostakljivanje potkrovlja, svjetiljke), u elektrotehnici (kućišta, releji, nosači), u fotografskoj tehnici, u automobilskoj industriji, kućanskim aparatima, sportskoj opremi, priboru za medicinske uređaje (transfuzija krvi), u mljekarskoj industriji, medijima za pohranu zvučnih i slikovnih zapisa (CD i DVD mediji na koje svakodnevno pohranjujemo muziku ili podatke), pri izradi predmeta koji dolaze u neposredan dodir s hranom itd.. PC posjeduje dobru otpornost na toplinu, što ga čini vrlo uporabljivim pri visokim temperaturama, posebice za zagrijavanje u mikrovalnim pećnicama. PC je amorfni stakleno čisti plastomer, koji posjeduje relativno visoku propusnost na plinove i vodenu paru, zbog čega ga je neophodno kombinirati odgovarajućim barijernim slojem. Predmeti koji dolaze u neposredan dodir s hranom izrađeni od PC najčešće su plastične bočice za djecu, spremnici za vodu za piće (galoni) koji se ponovo pune, povratne boce i boce za mlijeko i vodu za piće, cijevi za vodu za piće, kuhinjsko posuđe, pribor i oprema, kao i posuđe za pripremu hrane u mikrovalnim pećnicama itd.

Osnovna polazna sirovina za dobivanje PC je bisfenol A (BPA). BPA jedna je od kemikalija koja se najviše proizvodi i ispituje u svijetu. U zadnje se vrijeme vrlo često u medijima naglašavao problem specifične migracije bisfenol A (2,2-bis-(4-hidroksifenil)-propana) iz materijala i predmeta u hranu, iako je BPA još od prošloga stoljeća polazna sirovina za dobivanje PC-a. Bisfenol A (BPA) prvi je put sintetiziran 1905. godine (Zincke), no tada mu nije pronađena posebna primjena sve do pedesetih godina prošloga stoljeća, kada su dvojica znanstvenika neovisno razvila proizvodni proces za novi plastični materijal – polikarbonat, koji je kao polaznu sirovinu koristio upravo BPA. Oko problematike specifične migracije BPA u hranu vodile su se debate, punili su se razni novinski stupci te izrađivale razne studije. Kanada je čak zabranila uporabu BPA u dječjim bočicama, dok ju je Kalifornija upravo ukinula. S obzirom na široku primjenu u predmetima koji se steriliziraju (npr. dječje bočice) ili autoklaviraju pri povišenim temperaturama, za očekivati je da postoji potencijalna kemijska opasnost od migracije toga reaktivnoga monomera u hranu, a onda i u ljudski organizam. Po svojim osobinama, bisfenol A je izrazito reaktivan spoj s dvije fenolne skupine, koje su polazne sirovine za dobivanje epoksidnih smola, poli-sulfona, polikarbonata, a isto se tako koristi i kao antioksidans i stabilizator. Pretpostavljeni toksikološki utjecaj BPA i njegovih derivata je, najčešće spominjano, estrogenska aktivnost BPA, koji je klasificiran kao karcinogen i mutagen koji djeluje na centralni živčani sustav, bubrege i jetru. Različite studije ispitivale su otpuštanje BPA iz PC-a nakon pranja, kuhanja i/ili četkanja. Sun sa suradnicima dokazao je specifičnu migraciju BPA iz PC bočica prilikom njihove prve uporabe, pri čemu se koncentracija BPA nakon nekoliko uporaba smanjila ispod granice detekcije (LOD). Isto tako je Brede sa suradnicima dokazao da se ciklusima naizmjeničnoga pranja, čišćenja i kuhanja PC-ih bočica povećava specifična migracija BPA u vodi. Valja naglasiti da niti jedna studija o otpuštanju nije znanstveno potvrđena. Posljednje studije pokazale su potencijal BPA da sprječava tireoidnu hormonsku aktivnost, staničnu proliferaciju ljudskoga karcinoma prostate te da blokira sintezu testosterona u izrazito niskim dozama od ppt (*eng.part-per-trillion*). Učinak toga tzv. efekta niskih doza u znanstvenim krugovima i dalje

je predmet rasprave, budući da su istraživanja na glodavcima dokazala karcinogenost BPA. Prema najnovijim izvorima EFSA-e, efekt niskih doza je odbačen. Ono što je zapravo još uvijek predmet spora jest preslikavanje podataka sa studija na životinjama (glodavci) na čovjeka, ne uzimajući u obzir izrazito različita toksikokinetička svojstva BPA. U tijelu čovjeka BPA vrlo brzo metabolizira u BPA-glukuronid te nešto u BPA-sulfat koji više nema estrogena svojstva, a koji se zatim vrlo brzo izlučuje iz organizma urinom. Način uklanjanja BPA iz tijela glodavaca nešto je drugačiji. U glodavaca se BPA također metabolizira u glukuronid, ali se izlučuje preko žuči i enterohepatičkom cirkulacijom najveći dio dolazi ponovo u organizam. Trenutačno su dopuštene vrijednosti dnevnog unosa (TDI), kao i maksimalno prihvatljiva, odnosno referentna doza (RfD) BPA postavljene od Europske komisije (EFSA, 2006.), kao i od Američke agencije za zaštitu okoliša (EPA-e) 0,05 mg BPA/kg tjelesne težine/dan (U.S.EPA, 1998.). Dana 30. rujna 2010. godine EFSA je dala mišljenje, prema kojem se ne mijenja do sada važeća vrijednost od 0,05mg BPA/kg tjelesne težine/dan. Općenito, stav je proizvođača ambalaže vezano za ograničenje BPA da bi, ukoliko bi se željela premašiti maksimalno dopuštena vrijednost dnevnog unosa (TDI) od 5 ppb, prosječan potrošač svakodnevno tijekom cijeloga svoga životnoga vijeka trebao konzumirati 589,7 kg hrane i pića koja je u kontaktu s PC-om. Oko specifične migracije BPA, kao i o efektu niskih doza na ljudski organizam, zasigurno će biti još dosta studija i javno-znanstvenih rasprava. Specifična migracija (SML) bisfenol A regulirana je EU Direktivom (Directive 2002/72/EC), koja je usklađena s Pravilnikom o zdravstvenoj ispravnosti materijala i predmeta koji dolaze u neposredan dodir s hranom i iznosi 0,6 mg BPA/kg hrane. Isto tako, kada se govori o kemijskim opasnostima, ne smije se zaboraviti da se, uz sve navedeno, PC može oporabiti u tvorevine za neposredan dodir s hranom. Tehnike određivanja bisfenola A su tekućinska kromatografija visoke djelotvornosti (HPLC), puno osjetljivija tekućinska kromatografija s masenim spektrom (LC/MS), kao i plinska kromatografija s masenim spektrom (GC/MS).

LAKOVI I PREMAZI NA BAZI BPA

Osim kao sirovina za dobivanje PC-a, bisfenol A koristi se i u premazima za različite vrste materijala koji dolaze u neposredan dodir s hranom (limenke, konzerve, metalni elementi koji dolaze u neposredan dodir s vodom za piće). Većina metalne ambalaže, posebice konzervi u kojima se čuva hrana, s unutarnje kontaktne strane premazana je epoksidnim ili (PVC) organosolnim smolama. Najčešće korištene epoksidne smole spojevi su BADGE (bisfenol A diglicidil eter), odnosno [2,2-Bis(4-hidroksifenil)propan bis(2,3-epoksipropil) eter] i BFDGE (bisfenol F diglicidil eter). Potencijalna kemijska opasnost od migracije BADGE-a u hranu, kao i toksičnost, u velikoj mjeri ovisi o njegovoj primjeni, odnosno koristi li se kao polazna sirovina ili kao stabilizator PVC-a u organosolnim smolama, što je velika razlika. Toksičnost BADGE-a i BFDGE-a, uključujući i njihove derivate, očituje se u mutagenim citotoksičnim svojstvima. Kada se BADGE koristi kao polazna sirovina, mogućnost specifične migracije u hranu je mala, znatno ispod maksimalno dopuštenih vrijednosti. Međutim, u proizvodnji organosolnih smola BADGE se ne koristi kao polazna sirovina, već kao toplinski stabilizator. Toplinski stabilizatori BADGE i BFDGE, čija je namjena da djeluju kao sredstva za toplinsku stabilizaciju PVC-a, koji pri višim temperaturama oslobađa klorovodičnu kiselinu, kao polazne sirovine koriste monomere BPA ili bisfenol F (BPF). Postupak toplinske stabilizacije PVC-a provodi se BADGE-om koji služi kao sredstvo za ispiranje, odnosno za neutralizaciju klorovodične kiseline, koja se može osloboditi prilikom toplinskoga tretmana premaza u procesu stvrdnjavanja ili prilikom sterilizacije konzerve nakon punjenja hranom. Slobodna klorovodična kiselina, ukoliko ne bi bila neutralizirana BADGE-om, prouzročila bi koroziju konzerve. Međutim, može se dogoditi da

suvišak BADGE-a i derivata, koji su izrazito pokretljivi, zbog difuzije vrlo lako migriraju kroz tanki otvrdnjeni sloj PVC laka u hranu. Gotovo uvijek, tijekom toga postupka, dolazi i do nastanka klorohidroksi spojeva, kao što su derivati BADGE-a (BADG.2HCl), koji, isto tako, mogu migrirati u hranu. BADGE je po svojoj strukturi podložan hidrolizi i, ukoliko dođe u neposredan dodir s kiselim ili neutralnim medijem, posebice iz neposrednoga dodira konzerve s vodenom hranom, stvara derivate:

-BADGE.H_2O,

-BADGE.$2H_2O$,

-BADGE.HCl,

-BADGE.2HCl,

-BADGE.H_2O.HCl

Problem migracije BADGE-a, kao i njegovih derivata, ukazao je na probleme kod proizvođača metalne ambalaže, koji mogu nastati zbog nemara ili pogrešno vođenoga postupka proizvodnje (suvišak BADGE-a kao stabilizatora u postupku otvrdnjavanja), kao i na nedostatak sustava kontrole kritičnih točaka u proizvodnji. Kako bi izbjegli problem specifične migracije BADGE-a i derivata u hranu, neki proizvođači konzervi i limenki počeli su svoju proizvodnju temeljiti na BFDGE-u, o kojem se u to vrijeme manje znalo, budući da je postojalo manje toksikoloških informacija. BFDGE stvara derivate na potpuno isti način kao i BADGE, budući da imaju istu namjenu pa je, također, moguća specifična migracija tih spojeva u hranu. Neka su istraživanja dokazala da je alergijski efekt BFDGE-a znatno jači nego što je to slučaj kod BADGE-a, međutim, još uvijek nema dovoljno podataka o toksikološkome profilu BFDGE-a i njegovih derivata.

Suma specifičnih migracija tih derivata regulirana je u EU Uredbom (Regulation 1895/2005/EC) te Pravilnikom o zdravstvenoj ispravnosti materijala i predmeta koji dolaze u neposredan dodir s hranom i ne smije prijeći 1 mg/kg u hrani ili modelnim otopinama ili 1 mg/6 dm^2 premazane površine. Istraživanjem je dokazana specifična migracija BADGE-a i derivata u konzerviranoj hrani u koncentracijama koje znatno premašuju maksimalno dopuštene vrijednosti, pri čemu je maksimalno izmjerena koncentracija BADGE-a iznosila 12,5mg/kg hrane. Prema zahtjevima Pravilnika, u proizvodnji lakova i premaza ne smiju se koristiti BFDGE bis(hidroksifenil) metan, niti derivati bis(2,3-epoksipropil) eteri, niti NOGE (novolak glicidil eteri). Nedostatak relevantnih toksikoloških podataka zapravo je i glavni razlog zabrane korištenja BFDGE-a i derivata u proizvodnji lakova i premaza. BADGE, BFDGE i derivati određuju se u hrani osjetljivim analitičkim tehnikama, kao što su LC/MS/MS i HPLC, pri čemu vrlo važnu ulogu ima priprema uzoraka.

POLI(ETILEN-TEREFTALAT) PET

Poli (etilen-tereftalat) spada, kao i PC, u skupinu konstrukcijskih polimera, zbog superiornijih svojstava u odnosu na masovne polimerne materijale (PE i PP). Zbog male mase, izvanredne prozirnosti, otpornosti na povišene temperature i kemijske inertnosti, zamjenjuje staklenu ambalažu za pakiranje prehrambenih, farmaceutskih, kozmetičkih i kemijskih proizvoda. Osim u industriji pića, koristi se u laminiranim oblicima (metaliziran) za izradbu cipela, folija, filmova, tekstilnih vlakana, torbica itd. Budući da nije podložan temperaturnim deformacijama sve do oko 220°C, koristi se za izradu posuđa, pribora i opreme za pripremu hrane u mikrovalnim, ali i konvencionalnim pećnicama. Na tržištu ambalaže taj je materijal najzastupljeniji i najpoznatiji po povratnim bocama za bezalkoholna pića, pivo ili mlijeko. Ekspanzija PET-a na tržište ambalaže datira još od 1976. godine, kada su se po prvi put pojavile PET-boce za bezalkoholna pića od 2L i osvojile tržište, a materijal poli(etilen-tereftalat) (PET) nametnuo se kao prvi odabir za izradu ambalaže za bezalkoholna pića. Kako su

zapravo PET boce svoju „popularnost" stekle tek krajem 70-ih godina, prosječni potrošač često miješa nazive materijala pa pogrešno naziva PET-bocu (npr. za Coca-Colu) bocom od PVC-a. Kako bi se mogle prepoznati moguće potencijalne kemijske opasnosti od PET materijala koji dolaze u neposredan dodir s hranom, bitno je poznavati:

- kemizam postupka dobivanja i preradbe
- podrijetlo materijala, odnosno je li dobiven iz čistih sirovina ili oporabljenih
- vrstu, odnosno stupanj (nulti, prvoga, drugoga ili trećega reda) postupka oporabe.

PET je kopolimer etilen glikola i/ili tereftalne kiselne, odnosno dimetil ftalata dobivenih iz sirove nafte. Prilikom proizvodnje PET-a za neposredan dodir s hranom, postoji mogućnost zaostajanja potencijalnih migranata, koje možemo podijeliti na tri faze, s obzirom na postupak polimerizacije:

1) dobivanje sirovina tereftalne kiseline i/ili dimetil tereftalata iz sirove nafte, uz korištenje katalizatora (kobalt-manganova sol, srebro) temperature i tlaka.

   migranti: p-ksilen s ostalim komponentama iz sirove nafte: etilen glikol, tereftalna kiselina i/ili dimetil tereftalat, para-toulenska kiselina, metil-ester para-toulenske kiseline, monometil ester katalizatori

2) esterifikacija ili transesterifikacija tereftalne kiseline s etilen glikolom ili di-metil-tereftalata s etilen-glikolom pri visokome tlaku i temperaturi

   migranti: monomeri BHET (bis-(2hidroksi-etil)tereftalat) i mono-hidroksi-etilen-tereftalna kiselina (MHET)

3) završna faza: polimerizacija monomera u taljevini uključuje vakuum i visoku temperaturu (SSP-polimerizacija u čvrstome stanju - *eng.solid state polymerization*), kako bi se povećala masa ambalaže za neposredan dodir s hranom:

   migranti:acetaldehid, metalni katalizatori antimona, germanija, titana

Uz to, osim svega navedenoga, niskomolekularne komponente, kao što su oligomeri ili acetaldehid, mogu nastati kao nusprodukti bilo kojeg od ta tri navedena koraka. Čisti PET, koji je namijenjen neposrednome dodiru s hranom, uglavnom sadrži visokomolekulske komponente koje imaju vrlo mali ili uopće nemaju migracijski potencijal, za razliku od ostalih polimernih materijala. Postotak niskomolekularnih komponenata (potencijalnih migranata) u PET-u, ovisno o tipu, kreće se između 0,06-1,0%, što se odnosi na dimere pa sve do pentamera. Isto tako, toksikološki gledajući, valja naglasiti da PET, kao niti komponente od kojih je dobiven, nisu povezane s popisom spojeva tzv. endokrinih disruptora.

Kao što je ranije navedeno, PET je jedan od najinertnijih materijala za neposredan dodir s hranom te ga je najbolje oporabiti za istu namjenu. Imati proizvod dobiven recikliranjem danas je na tržištu stvar prestiža, a i ekološki je prihvatljivo, pa sve više proizvođača ambalaže slijedi taj trend. Izbor PET-a nameće se sam po sebi, budući da je njegov difuzijski koeficijent i do 100 puta niži nego kod ostalih polimernih materijala, pri čemu je onečišćivačima mnogo teže migrirati iz i u PET ambalažu. Prilikom oporabe PET ambalaže za neposredan dodir s hranom, osim što je postupak potrebno voditi poštujući pravila i norme dobre proizvođačke prakse (uključujući sve faze, od sakupljanja, razvrstavanja, preradbe itd.), potrebno je i osigurati da gotovi proizvod po svojim karakteristikama nimalo ne zaostaje za čistim i, prvenstveno, da zadovoljava kriterije zdravstvene ispravnosti. Osim toga, poznato je da potrošač kada iskoristi sadržaj ambalaže može tu ambalažu iskoristiti u druge svrhe, npr. za pohranu kućnih kemikalija, otpadnih motornih ulja, različitih sredstva za čišćenje, pa čak i pesticida, što u konačnici rezultira akumulacijom proizvoda razgradnje i promjenom fizikalnih svojstava takvih materijala. Klasičnim postupcima pranja takve se kemikalije, nastale

„zlouporabom" potrošača, neće moći ukloniti iz ambalaže i predstavljat će zdravstveni rizik ukoliko ponovno budu stavljene na tržište. Dokazano je da aromatski spojevi (limonen i mircen) i nakon pranja zaostaju u ambalaži od PET-a i PC-a, pri čemu utječu na promjene organoleptičkih svojstava ambalaže (boca) u smislu pojave intenzivnoga ili gotovo neugodnoga mirisa naranče iz prvobitne primjene, koji u postupku oporabe može kontaminirati ostale ulazne izvore. Procjenjeno je da je vjerojatnost zlouporabe PET-a od potrošača 1 boca na 10 000 (0,01%), međutim, kada se govori o sekundarnome recikliranju, takva ambalaža kao ulaz može predstavljati značajan zdravstveni rizik za veliki broj potrošača, zbog kontaminacije čitave šarže u proizvodnoj liniji. Kako bi se postupak oporabe polimernih materijala mogao ocijeniti u svrhu provođenja dobre proizvođačke prakse, ali i dobivanja zdravstveno ispravnih tvorevina, provode se određena ispitivanja koja uključuju namjerno onečišćenje čitavoga postupka preradbe tzv. modelnim „koktel" otopinama (hlapljivim i nehlapljivim, polarnim ili nepolarnim) te solima teških metala, najčešće dostupnim potrošaču u svakodnevnoj primjeni. Nakon onečišćenja, određuju se količine onečišćivača u hrani. Najčešće se provodi tzv. Test izazova *(eng. Challenge test)* ili test inertnosti PET-a. U Tablici 4. navedeni su spojevi prema polarnosti i hlapljivosti, koje je preporučila Američka agencija za lijekove FDA (U.S. Food and Drug Administration, 2006.) za provođenje Testa izazova *(eng. Challenge test)*.

Tehnike određivanja tih spojeva su plinska kromatografija detektorom masa (GC/MS) ili tekućinska kromatografija visoke djelotvornosti (HPLC). Ograničenja vezana za postupak oporabe, kao i za reciklirane materijale i predmete koji dolaze u neposredan dodir s hranom, u EU su tek od prošle godine regulirana i to Uredbom (Regulation 282/2008), a kod nas

Tablica 4. *Surogati za provođenje Testa izazova (eng. Challenge test)*

Hlapljivi polarni	**Hlapljivi nepolarni**
Kloroform	Toluen
Klorobenzen	
1,1,1-Trikloroetan	
Dietil keton	
Nehlapljivi polarni	**Nehlapljivi nepolarni**
Benzofenon	Tetrakosan
Metil salicilat	Lindan
	Metil stearat
	Fenilcikloheksan
	1-Fenildekan
	2,4,6-Trikloranisol
Teški metali	
Bakar(II) 2-etilheksanoat	

Pravilnikom o zdravstvenoj ispravnosti materijala i predmeta koji dolaze u neposredan dodir s hranom.

POLIPROPILEN(PP) I POLIETILEN(PE)

Polietilen (PE) i Polipropilen (PP) spadaju u skupinu poliolefina, masovnih polimernih materijala. S obzirom na tu klasifikaciju, sam naziv *masovni* upućuje da se radi o širokome spektru uporabe, kao i o velikoj svjetskoj količini proizvodnje tih polimernih materijala. PP i PE pogodni su za neposredan dodir s hranom, budući da su kemijski inertni, termički se mogu obrađivati te pružaju izvanredna barijerna svojstva spram vlage. Upravo dobra barijerna svojstva omogućila su tim materijalima primjenu za unutarnje slojeve višeslojne (laminatne) ambalaže koja dolazi u neposredan dodir s hranom. Polazne sirovine za dobivanje tih materijala su monomeri etilen, propilen i 1-buten, koji su pri sobnoj temperaturi hlapljivi plinovi te se prilikom postupka dobivanja izgube u atmosferi. PE je ne samo plastomer, već polimer uopće koji se najviše proizvodi na svijetu (približno 50 milijuna tona godišnje u svijetu). Samo generičko ime *polietilen* predstavlja zapravo obitelj različitih vrsta, od kojih se neke mogu smatrati i specijalnim plastomerima. PE posjeduje dobru kemijsku stabilnost. Najčešći tipovi PE u široj primjeni su polietilen niske gustoće (PE-LD), linearni polietilen niske gustoće (PE-LLD) i polietilen visoke gustoće (PE-HD). Općenito, PP ima široku primjenu, kao i PE. Koristi se u proizvodnj predmeta, posuđa, pribora, opreme i uređaja koji se rabe u poslovanju s hranom, kao ambalaža, filmovi, vlakna, igračke, za izradu električnih kablova, u automobilskoj, željezničarskoj, avionskoj industriji, industriji namještaja i dr. PP je, prema svojim svojstvima, vrlo sličan PE-LD-u, ali, za razliku od njega, ima veću tvrdoću i rasteznu čvrstoću, elastičniji je, prozirniji i sjajniji. Polipropilenska plastika inertan je materijal i postoji vrlo mala opasnost za ljudsko zdravlje svakodnevnom uporabom tih materijala ili konzumiranjem hrane koja je bila u neposrednome dodiru s tom plastikom. PE i PP za neposredan dodir s hranom sadrže različite vrste dodataka koji su dodani materijalu kako bi mu se poboljšala uporabno/preradbena svojstva te produžio vijek trajanja. Svi poliolefini sadrže u sebi najmanje jedan dodatak. Najčešće antioksidans, međutim to je uglavnom sinergistička smjesa antioksidansa, koja uključuje primarne antioksidanse (produljuju vijek trajanja materijalu) i sekundarne (preradbene antioksidanse). Antioksidansi se dodaju materijalu kako bi se spriječila razgradnja zbog djelovanja molekularnoga kisika u polimeru. Izraz antioksidans definira, zapravo, sve kemijske agense koji mogu spriječiti oksidaciju polimerne matrice, koja može nastati zbog nepovoljnih mehaničkih, toplinskih i fotokemijskih utjecaja te utjecaja iz okoliša, bilo da se oksidacija odvija tijekom preradbe, skladištenja ili uporabnoga vijeka trajanja materijala.

Osim u tvorevine koje ne dolaze u neposredan dodir s hranom, posljednjih se godina bilježi veliki interes za oporabom PE i PP za neposredan dodir s hranom. Zdravstveni rizik povećava se oporabom tih materijala, budući da je njihova inertnost puno niža nego kod PET-a. Kontrola postupka oporabe vrijedi kao i za PET ambalažu za neposredan dodir s hranom.

LITERATURA

Al-Malack M.H., Sheikheldin S.Y., Fayad M.N., Khaja N. (2000) Effect Of Water Quality Parameters On The Migration Of Vinyl Chloride Monomer From Unplasticized PVC Pipes. *Water, Air and Soil Pollution* **120**, 195-208.

Araújo H.P., Félix J.S., Manzoli E.J.,Padula M.,Monteiro M. (2008) Effects of γ-irradiation on caprolactam level from multilayer PA-6 films for food packaging: Development and validation of a gas chromatographic method. *Radiation Physics and Chemistry* , 77 (**7**), 913-917. doi:10.1016/j.radphyschem.2008.03.001

Baner A., Piringer O. (2008) Preservation of Quality Through Packaging. U: Plastic Packaging- Second Edition (Baner A., Piringer O. ured.), Weinheim: Wiley-VCH, Verlag GmbH &Co., str.1

Banzer, J. D. (1979). The migration of vinyl chloride from PVC pipe into water. *Journal of Vinyl Technology* **, 3** (1), 164. doi: 10.1002/vnl.730010313

Biedermann M., Fiselier K., Grob K. (2008) Testing migration from the PVC gaskets in metal closures into oily foods. *Trends in Food Science & Technology ,* **19** (3), 145-155.

Brandsch J., Piringer O. (2008) Characteristics of Plastic Materials. U: Plastic Packaging-Second edition (Baner A., Piringer O., ured.), Weinheim: Wiley-VCH, Verlag GmbH &Co., str.15-62.

Brede C., Skjevrak I., Herikstad H. (2003) Determination of primary aromatic amines in water food simulant using solid-phase analytical derivatization followed by gas chromatography coupled with mass spectrometry. *Journal of Chromatography A , 983* (**1**), 35-42. doi:10.1016/S0021-9673(02)01652-7

Brody L.A. (2009) Food Packaging Migrants: Hazardous or Insignificant? Food Technology **63** *(10) 75-77*.

Brody, L. A. (2007) Flavor scalping in Plastic Packaging. *Food Technology ,* **61** 82-84.

Bustos J.,Sendón J.,Sánchez J.J.,Paseiro P.,Cirugeda M.E. (2009) Migration of ε-caprolactam from nylon cooking utensils: validation of a liquid chromatography-ultraviolet detection method. *European Food Research and Technology* , 230 (**2**) , 303-313. doi: 10.1007/s00217-009-1171-4

Castle L. (2000). An Introduction to Chemical migration from Food Contact Materials. *International Food Safety News* (**9**), 2-4.

Castle L. (2000) Chemical migration from food packaging. :U *Food chemical safety-Volume 1 Contaminants (Watson D. H. ured.),* CRC Press LLC, Boston str. 193-217.

Choi O.J., Jitsunari F.,Asakawa F.,Sun Lee D. (2005) Migration of styrene monomer, dimers and trimers from polystyrene to food simulants. Food Additives & Contaminants: Part A: Chemistry, Analysis, Control, Exposure & Risk Assessment, 1944- 0057. *Food Additives & Contaminants: Part A: Chemistry, Analysis, Control, Exposure & Risk Assessment , 22* (**7**), 693-699. doi: 10.1080/02652030500160050

Danish Institute for Food and Veterinary Research (DFVF). (2004) *Memorandum for the Danish Veterinary and Food Administration:Subject: An acute case of primary aromatic amines migrating from cooking utensils.* Danish Institute for Food and Veterinary Research (DFVF), Dennmark.

Date K., Ohno K., Azuma Y., Hirano S., K. Kobayashi K., Sakurai T,. Nobuhara Y., Yamada T. (2002) Endocrine-disrupting effects of styrene oligomers that migrated from polystyrene containers into food. *Food and Chemical Toxicology , 40* (**1**), 65-75. doi:10.1016/S0278-6915(01)00096-5

Dimitrov N. (2009.) Akreditiran laboratorij. *Časopis Ambalaža* **1**, 14-15.

Dimitrov N. (2009.): Oporaba i zdravstvena ispravnost polimernih materijala i tvorevina koje dolaze u neposredan dodir s hranom. 33. stručni skup – „Zdravstvena ekologija u praksi - alergeni", Poreč.

Dimitrov N. (2007.): Polimerni materijali koji dolaze u neposredan dodir s hranom, postupci oporabe i zdravstveni rizici. FKIT Seminar: Oporaba polimernih materijala, Zagreb, str.1.-16.

Dimitrov N. (2007.): *Završni rad:Oporaba drvno-plastomernih kompozita.* Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Interdisciplinarni specijalistički poslijediplomski studij-Ekoinženjerstvo, Zagreb, str. 6. - 20.

Directive 2002/72/EC. *Commission Directive of 6 August 2002 relating to plastic materials and articles intended to come into contact with foodstuffs (09.11.2009).* Official Journal of the European Union L 072 (2009) p. 006.001-1 - 006.001-78.

Directive 78/142 EEC. *Commission Directive of 30 January 1978 on the approximation of the laws of the Member States relating to materials and articles which contain vinyl chloride*

monomer and are intended to come into contact with foodstuffs (15.02.1978). Official Journal of the European Union L 044 (1978) p. 0015 - 0017.

Directive 80/766/EEC. *Commision Directive of 8 July 1980 laying down the Community method of analysis for the official control of the vinyl chloride monomer level in materials and articles which are intended to come into contact with foodstuffs (16.08.1980)*. Official Journal of the European Union L 213 (1980), p. 0042 - 0046.

Directive 81/432/EEC. *Commission Directive 81/432/EEC of 29 April 1981 laying down the Community method of analysis for the official control of vinyl chloride released by materials and articles into foodstuffs (24.06.1981)*. Official Journal of the European Union L 167 (1981), p. 0006 - 0011.

Dopico-Garc´ıa M.S., López-Vilariño J.M., González-Rodr´ıguez M.V. (2003) Determination of antioxidant migration levels from low-density polyethylene films into food simulants Journal of Chromatography A. *Journal of Chromatography A* , ***1018***, 53-62. doi:10.1016/j.chroma.2003.08.025

Ezerskis Z, Morkūnas V, Suman M, Simoneau C. (2007) Analyitical screening of polyadipates and other plasticisers in poly(vynil chloride) gasket seals and in fatty food by gas chromatography-mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta , 604* (**1**), 29-38. doi:10.1016/j.aca.2007.04.047

Franz R., F.Welle. (2003) Recycling packaging materials. U: Novel Food Packaging Techniques(Ahvenainen R., ured.), Woodhead Publishing Limited., Cambridge, str. 511-532

Franz R.; Stormer A. (2008) Migration of Plastic Constituens. U: *Plastic Packaging- Second Edition* (Baner A., Piringer O., ured.), Weinheim: Wiley-VCH, Verlag GmbH &Co., str. 349-417.

Franz R., Palzer G. (2004) Certification of a refillabile PET bottle material with respect to chemical inertness behaviour according to a pr-CEN standard method BCR-712. Office for Official Publications of the European Communities, Luxembourg

Galić K., Vujković I., Vereš M. (2007.) Ambalaža za pakiranje namirnica, 1. izd., Tectus d.o.o., Zagreb, str. 156.-229.

Garrig´os M.C.,Mar´ın M.L.,Cant´o A., S´anchez A. (2004) Determination of residual styrene monomer in polystyrene granules bygas chromatography–mass spectrometry. *Journal of Chromatography A,* **1061**, 211-216. doi:10.1016/j.chroma.2004.10.102

Gómez B.A., Rubio S., Pérez-Bendito S. (2009) Analytical methods for the determination of bisphenol A in food. *Journal of Chromatography A,* **1216**, 449-469. doi:10.1016/j.chroma.2008.06.037

Hodgson E. (2004) A Textbook of Modern Toxicology, 3 izd., John Wiley & Sons, Inc., Hoboken,New Jersey, str.155.

ILSI Europe Packaging Material Task Force. (2002) ILSI Europe Report on Packaging Materials: 3. Polypropylene as a Packaging Material for Foods and Beverages, Brussels.

ILSI Europe Packaging Material Task Force. (2002) Report on Packaging Materials: 2. Polystyrene for Food Packaging Applications, Brussels.

ILSI Europe Packaging Materials Task Force. (2000) Report on Packaging Materials: 1. Polyethylene Terephthalate (PET) for Food Packaging Applications., Brussels.

Jordakova I., Dobiaš J., Voldrich M., Poustka J. (2003) Determination of vinyl chloride monomer in food contact materials by solid phase microextraction coupled with gas chromatography/mass spectrometry. *Czech Journal of Food Science* **21**, 13-17.

Jordakova, I., Dobias, J., Voldrich, M., and Poustka, J. (2003) Determination of bisphenol A, bisphenol F, bisphenol A diglycidyl ether and bisphenol F diglycidyl ether migrated from food cans using Gas Chromatography-Mass Spectrometry. *Czech Journal of Food Science,* **21**, 85-90.

Kawamura Y., Koyama Y., Takeda Y.,Yamada T. (1998) Migration of Bisphenol A from Polycarbonate Products. *Journal of the Food Hygienic Society of Japan* , **99,** 206-211.

Konkol L. (2004) Contaminant Levels in Recycled PET Plastics. PhD Thesis, Swinburne Universitry of Technology, Australia, str.21-45.

Lau O.-W., Wong S.-K. (2002) Contamination in food from packaging material. *Journal of Chromatography A , 882* (**1**), 255-270. doi:10.1016/S0021-9673(00)00356-3

Leber A.P. (2001) Human exposures to monomers resulting from consumer contact with polymers. *Chemico-Biological Interactions* , **135-136,** 215-220. doi:10.1016/S0009-2797-(01)00219-8

Malaika-Al S. (1998) Antioxidants: an overview. U: Plastics Additives, (Pritchard G., ured.), Chapman & Hall, London, str. 55-73.

Mandić D. (2006.): Toksikološke značajke bisfenol A.: Seminar iz kolegija: Analitička toksikologija, Osijek.

Mihovec Grdić M. (1999.): *Magistarski rad*: Porijeklo i značaj ftalata u podzemnim vodama na području Zagreba. Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet, Poslijediplomski studij prirodnih znanosti Biologija, Zagreb.

Morrison R.T., Boyd R.N. (1992) Organic Chemistry, 6.izd., Prentice Hall, New Jersey

Muncke J. (2009) Exposure to endocrine disrupting compounds via the food chain: Is packaging a relevant source? *Science of the Total Environment , 407* (**16**), 4549–4559. doi:10.1016/j.scitotenv.2009.05.006

Nerin C., Philo M.R., Salafranca J.,Castle L. (2002) Determination of bisphenol-type contaminants from food packaging materials in aqueous foods by solid-phase microextraction-high-performance liquid chromatography. *Journal of Chromatography A* , 963, **(1-2)** 375-380. doi:10.1016/S0021-9673-(02)00554-X

Ohno K., Azuma Y., Nakano S., Kobayashi T., Hirano S., Nobuhara Y., Yamada T. (2001) Assessment of styrene oligomers eluted from polystyrene-made food containers for estrogenic effects in in vitro assays. *Food and Chemical Toxicology , 39* (**12**), 1233–1241. doi:10.1016/S0278-6915(01)00071-0

Papaspyrides C.D., Voultzatis Y., Pavlidou S., Tsenoglou C., Dole P., Feigenbaum A., Paseiro P., Pastorelli S., de la Cruz Garcia C., Hankemeier T., Aucejo S. (2005) A New Experimental Procedure for Incorporation of Model Contaminants in Polymer Hosts. *Progress in rubber, plastics and recycling technology , 21* (**4**), 243-260 .

Perharic L.,Golja V., Zoric A., Luci M. (2006) Primary aromatic amines in kitchen utensils in Slovenia. *Toxicology Letters,* **164**, 278-279. doi:10.1016/j.toxlet.2006.07.238

Petersen, J. (2003) Migration of Compounds from Food Contact Materials and Articles. U: j., Food Safety: Contaminants and Toxins, (D'Mello F.P.J.,ured.), CAB International, Edinburgh, str. 271-292.

Piringer O., Baner A.L. (2008) Transport equations and their solutions. U: Plastic Packaging- Second Edition, (Piringer O. i Baner A.L., ured.) Wiley-VCH, Verlag GmbH &Co., Weinheim str. 195.

Pospišíl J., Nešpůrek S. (2008) Polymer Additives. U: Plastic Packaging- Second Edition, (Piringer O. i Baner A.L.,ured.) Wiley-VCH, Verlag GmbH &Co., Weinheim str. 64.

Pravilnik (2008.) o razvrstavanju, označavanju, obilježavanju i pakiranju opasnih kemikalija. *Narodne novine* **23**, Zagreb (NN 23/2008).

Pravilnik (2009.) o zdravstvenoj ispravnosti materijala i predmeta koji dolaze u neposredan dodir s hranom. *Narodne novine* **125**, Zagreb (NN125/09).

Regulation (EC) No 1895/2005. Commission Regulation (EC) No 1895/2005 of 18 November 2005 on the restriction of use of certain epoxy derivatives in materials and articles intended

to come into contact with food (19.11.2005). *Official Journal of the European Union L* 302 (2005) p. 0028 - 0032.

Regulation (EC) No 282/2008. Commission Regulation (EC) No 282/2008 of 27 March 2008 on recycled plastic materials and articles intended to come into contact with foods and amending Regulation (EC) No 2023/2006 (28.03.2008). *Official Journal of the European Union* L 086 (2008), p. 0009 - 0018.

Regulation (EC) No 450/2009. Commission Regulation of 29 May 2009 on active and intelligent materials and articles intended to come into contact with food (30.05.2009). *Official Journal of the European Union* L 135 (2009) p.0003 - 001.

Rossi L. (2008). Community Legislation on Materials and Articles Intended to Come into Contact with Foodstuffs . U: Plastic Packaging- Second Edition, (Piringer O. i Baner A.L., ured.) Wiley-VCH, Verlag GmbH &Co., Weinheim str. 441-499.

Satoh K. , Ohyama K., Aoki N., Iida M., Nagai F. (2004). Study on anti-androgenic effects of bisphenol a diglycidyl ether (BADGE), bisphenol F diglycidyl ether (BFDGE) and their derivatives using cells stably transfected with human androgen receptor, AR-EcoScreen. *Food and Chemical Toxicology* , 42 (**6**), 983-993. doi:10.1016/j.fct.2004.02.011

Simoneau C. (2006) Celebrating 10 years of collaboration inTC194 SC1; JRC-CEN workshop. Ispra, Italy, str.1-7.

Starnes W.H. (1981) Macromolecules. U: Developments in Polymer Degradation-3.,(Grassie N., ured.), Applied Science Publishers Ltd., London str. 135.

Stoffers H.N. (2005) Certified reference materials for food packaging specific migration tests:development, validation and modelling. Wageningen University, Wageningen str.79.

Sun Y., Wada M., Al-Dirbashi O., Kuroda N., Nakazawa H., Nakashima K. (2000) High-performance liquid chromatography with peroxyoxalate chemiluminescence detection of bisphenol A migrated from polycarbonate baby bottles using 4-(4,5-diphenyl-1H-imidazol-2-yl)benzoyl chlorine as a label. *Journal of Chromatography B*; 749 (**1**), str.49–56. doi:10.1016/S0378-4347(00)00387-X

Šercer M., Opsenica D., Barić G. (2000.): Oporaba plastike i gume. Mtg-topograf d.o.o., Velika Gorica.

Tang W., Hemm I.,Eeisebrand G. (2000) Estimation of human exposure to styrene and ethylbenzene. *Toxycology , 144* (1-3), 39-50. doi:10.1016/S0300-483X(99)00188-2

Opinion (2006) of the Scientific Panel on Food Additives, Flavourings, Processingon on a request from the Commission related to2,2-BIS(4-HYDROXYPHENYL)PROPANE Bisphenol A. The EFSA Journal.

U.S. Environmental Protection Agency,Washington, DC. (1998) Integrated Risk Information System (IRIS), Bisphenol A (CASRN 80-05-7),<http://www.epa.gov/iris/subst/0356.htm>Pristupljeno 11.9.2009

Guidance (2006) for Industry:Use of Recycled Plastics in Food Packaging; Chemistry Considerations. U.S. Food and Drug Administration, Maryland.

van der Vegt A.K.(2002) From Polymers to Plastics. DUP Blue Print, Delft, str.15-24.

Vandenberg L.N., Hauser R., Marcus M., Olea N., Welshons W.V. (2007) Human exposure to bisphenol A (BPA). *Reproductive Toxicology,* 24 (**2**), 139-177. doi:10.1016/j.reprotox.2007.07.010

Vergnaud J.M. (1998). Problems encountered for food safety with polymer packages: chemical exchange, recycling. *Advances in Colloid and Interface Science, , 78* (**3**), 267-297 96 97 98 99. doi:10.1016/S0001-8686(98)00065-7

Vidić-Štrac I. (2008.): Magistarski rad: Nazočnost estera ftalne kiseline (ftalati) u infuzijskim otopinama. Prirodoslovno-matematički fakultet, poslijediplomski studij prirodnih znanosti, Zagreb.

Willige van R.W.G. (2002) Effects of flavour absorption on foods and their packaging materials. PhD Thesis, Wageningen University The Netherlands, Wageningen.

Zakon (2006.) o predmetima opće uporabe. *Narodne novine* **153**, Zagreb (NN 85/06).

Zygoura P.D., Goulas E.A.., Riganakos K.A., Kontominas M.G. (2007) Migration of di-(2-ethylhexyl)adipate and acetyltribtyl citrate plasticizers from food-grade PVC film in isooctane: Effect of gamma radiation. *Journal of Food engineering* (**78**), 870-877. doi:10.1016/j.jfoodeng.2005.12.004



Nanočestice

Bojan Šarkanj, dipl. ing.

Ulaskom nanočestica u hranu definirao se novi pojam „nanohrana“, koji označava hranu koja je uzgojena, proizvedena, procesirana ili pakirana pomoću nanotehnologije ili u koju su dodane nanočestice. Smatramo ih tvarima čije su sve tri dimenzije manje od 100 nm. Zbog veće aktivne površine po masi jedinice, nanočestice su se pokazale biološki aktivnije od njihovih većih dvojnika istoga kemijskoga sastava. Osim veće reaktivnosti, povećana je i bioraspoloživost takvih materijala, odnosno poboljšana je apsorpcija i distribucija u organizmu. Zbog toga treba ponovno istražiti toksičnost tvari koje se dodaju u hranu u obliku nanočestica.

IZVORI U HRANI

Nanočestice dolaze na više načina u kontakt s hranom. Mogu biti izravno dodane kao konzervansi, biosenzori ili nanokapsulirani bioaktivni (funkcionalni) spojevi. Osim izravnoga dodatka, mogu se koristiti i u ambalažnome materijalu ili tijekom procesiranja hrane. Kao primjer veće aktivne površine je pšenično brašno, koje ima veću moć vezanja vode kada je usitnjenije. Isti se princip primijenio za poboljšanje antioksidativnoga djelovanja praška od zelenoga čaja. Bioaktivni spojevi, poput omega-3 i omega-6 masnih kiselina, probiotici, prebiotici, vitamini i metali, su već našli svoju primjenu u prehrambenoj nanotehnologiji. Redukcijom veličine čestica, nanotehnologija može pozitivno doprinijeti svojstvima bioaktivnih spojeva, kao što su i distribucija u organizmu, topljivost, produljeno djelovanje u GIT-u. Zbog mogućega kontroliranoga otpuštanja nanokapsuliranih spojeva, često se hrana s nanočesticama naziva i „pametna hrana“ (eng. „smart food“). Postoje i primjeri ulja koja sadrže nanokapsulirane poboljšivače okusa, nanokapsulirane nutritivno vrijedne tvari (vitamine, antioksidanse) i nanočestice koje imaju mo-

gućnost specifičnoga vezanja i uklanjanja štetnih spojeva iz ulja. Nanočestice u hrani mogu služiti kao zaštita od oksidacije, mogu kontrolirano otpuštati nanokapsulirane nutritivno vrijedne tvari (npr. otpuštanje kod pH želučanoga soka, čime se sprječava degradacija nestabilnih nutritivno vrijednih produkata u samome proizvodu). Bionanosenzorima u hrani se mogu otkriti patogeni u hrani ili mogu poslužiti kod kontrole kvalitete i sigurnosti hrane specifičnim vezanjem za spojeve koje želimo analizirati.

Napravljeno je istraživanje javnosti o prihvatljivosti nanotehnologije u prehrambenoj tehnologiji. U istraživanju su predstavljena 4 proizvoda s nanočesticama: antibakterijski materijal za pakiranje hrane, biofilm koji štiti rajčice od djelovanja kisika i isušivanja, kruh s nanokapsuliranim omega-3 masnim kiselinama i sok s vitaminom A kapsuliranim u škrobu. Rezultati su pokazali da javnost najbolje prihvaća nanotehnologiju primijenjenu u ambalaži, dok se prema dodacima nanočestica u hranu pokazuje skeptičnost. Dodaci nanočestica u ambalažu mogu poboljšati djelovanja postojeće ambalaže, smanjujući interakciju ambalaže i hrane. Može se koristiti i kod takozvanoga aktivnoga ili inteligentnoga pakiranja, gdje mogu reagirati s obzirom na okolišne uvjete, kako bi maksimalno zaštitili hranu te joj tako produljili rok trajanja i ujedno očuvali nutritivno vrijedne sastojke. Osim u ambalaži i nanolaminatima (jestivi biofilmovi sastavljeni od više slojeva nanočestica, od kojih svaki sloj ima određenu zaštitnu ulogu), mogu se koristiti i kao bionanosenzori koji mogu ukazati na nepovoljne uvjete skladištenja ili čuvanja, koji bi mogli dovesti do zdravstvene neispravnosti konačnoga produkta, zbog čega mijenjaju boju i tako vizualno upozoravaju potrošače.

ZDRAVSTVENI RIZICI

Ne zna se još pouzdano kolika je izloženost nanočesticama (nisu još provedene studije procjene izloženosti) te koja bi izloženost mogla štetiti našem zdravlju. Nanočestice su kemijski reaktivnije od većih čestica i zbog toga se bolje apsorbiraju u tijelo. Bolja bioraspoloživost i veća bioaktivnost mogu dovesti do novih toksičnih učinaka. Apsorpcija nanočestica u crijevima brža je s obzirom na čestice normalnih veličina. Prijelaz preko stanične membrane olakšan je i uglavnom ide putem difuzije, tek neznatno putem pinocitoze i fagocitoze. Nakon prelaska mukoznoga sloja i crijevnoga epitela, daljnji transcelularni prijenos nanočestica ovisi o njihovim karakteristikama, kao što su veličina nanočestica, naboj ili ligandi vezani na nanočestice. Kapsulirane nanočestice mogu nepromijenjene ući u krvotok i zatim se otpustiti na željenim mjestima djelovanja. Nakon što nanočestice uđu u krvotok, njihova distribucija u tijelu ponajviše ovisi o veličini (što su one bile manjih dimenzija to su bile bolje distribuirane u tijelima eksperimentalnih životinja). To skriva i određene opasnosti, jer su neke nanočestice prolazile i prirodne barijere za toksine, poput krvnomoždane barijere, placentu, testise ili krvno-mliječnu barijeru. Zbog toga svojstva treba detaljno proučiti neurotoksičnost i reproduktivnu toksičnost nanočestica prije nego se puste na tržište. Slabiji transport putem endocitoze također otežava uklanjanje i ekskreciju takvih čestica pa je moguće i dulje vrijeme zadržavanja i djelovanja u organizmu. To može imati i pozitivne i negativne učinke, ovisno o načinu djelovanja nanočestice. Prednost je u tome da je dovoljna manja količina nanočestica s obzirom na normalne veličine čestica da bi se dobio isti učinak.

STRATEGIJE SMANJENJA RIZIKA

Pošto još ne postoje gotove toksikološke studije za pojedine vrste nanočestica, nema dovoljno dokaza o njihovome štetnome djelovanju. Za sve se nanočestice još primjenjuju zakonski propisi koji vrijede za čestice većih dimenzija, a još ne postoji ni zakonska regulativa o deklaraciji takvih čestica pa se one mogu nalaziti u hrani bez potrebe za posebnim navođenjem. Preporuke EFSA-e su da se detaljno prate trenutni i budući komercijalni proizvodi s nanočesticama u prehram-

benome sektoru te da se razviju metode za lakše i preciznije praćenje nanočestica u matriksu hrane. Detekcija nanočestica ovisi o njihovim svojstvima pa se tako mogu razlikovati po kemijskome sastavu, obliku, distribuciji veličine, površini, poroznosti i slično. Za njihovu detekciju koriste se metode koje uključuju mikroskopske tehnike, kromatografiju, centrifugiranje i filtraciju, spektroskopske metode, magnetske metode. Te metode za određivanje nisu još razvijene i moraju biti usavršene, da bi se mogle razlikovati količine dodanih nanočestica od većih čestica.

LITERATURA

Acosta, E.(2009): Bioavailability of nanoparticles in nutrient and nutraceutical delivery. Current Opinion in Colloid & Interface Science 14 3 – 15.

Ahamed, M., Karns, M., Goodson, M., Rowe, J., Hussain, S. M., Schlager, J. J., Hong, Y. (2008): DNA damage response to different surface chemistry of silver nanoparticles in mammailian cells. Toxicology and Applied Pharmacology 233 404-410.

Bouwmeester, H., Dekkers, S., Noordam, M. Y. , Hagens, W. I., Bulder, A. S., de Heer, C., ten Voorde, E. C. G., Wijnhoven, S. W. P., Marvin, H. J. P., Sips A. J. A. M. (2009): Review of health safety aspects of nanotechnologies in food production. Regulatory Toxicology and Pharmacology 53 52–62.

Chau, C. F., Wu, S. H., Ye, G. C. (2007): The development of regulations for food nanotechnology. Trends in Food Science & Technology 18 269-280.

European Food Safety Authority (2009): Scientific opinion of the Scientific Committee on a request from the European Commission on the potential risks arising from nanoscience and nanotechnologies on food and feed safety. The EFSA Journal 958 1-39.

Sozer, N., Kokini, J. L. (2009): Nanotechnology and its applications in the food sector. Trends in Biotechnology 27 (2) 82-89.

Tiede, K., Boxall, A. B. A., Tear, S. P., Lewis, J., David, H., Hassellöv, M. (2008): Detection and characterization of engineered nanoparticles in food and the environment. Food Additives and Contaminants 25 795–821.

PREHRAMBENI ADITIVI

mr. sc. Marijan Katalenić

ŠTO SU PREHRAMBENI ADITIVI

Pridjev *prehrambeni* ukazuje da se aditivi koriste isključivo pri proizvodnji hrane, za razliku od drugih aditiva koji se koriste pri proizvodnji plastičnih masa, kozmetičkih proizvoda, sredstava za pranje i čišćenje, u mazivima za automobilsku industriju i sl.

Međunarodno zakonodavstvo i literatura koriste pojam „food additives", što bi doslovno prevedeno na hrvatski značilo „dodaci hrani". U hrvatskome se jeziku pod *dodacima* razumijevaju tvari kao što su začini, vitamini, minerali i druge sirovine za proizvodnju namirnica. To je i razlog da se umjesto riječi dodaci kod nas koristi riječ aditivi.

Prehrambenim aditivima smatraju se tvari poznatoga kemijskoga sastava, koje se ne konzumiraju kao hrana, niti su tipičan sastojak hrane, bez obzira na prehrambenu vrijednost, a dodaju se hrani u svrhu poboljšanja tehnološkog učinka i održavanja senzorskih svojstava.

Aditivi se dodaju hrani u postupku proizvodnje, tijekom pripreme, obrade, prerade, oblikovanja, pakiranja, transporta i čuvanja. Moderna proizvodnja hrane ne može se zamisliti bez dodavanja aditiva, pod točno utvrđenim uvjetima s točno utvrđenim razlogom. Količine koje se koriste za postizanje tehnološkog učinka mjere se u miligramima, a samo nekoliko aditiva dodaje se u hranu u gramskim količinama.

Aditivi koji su nakon dodavanja postigli svoj tehnološki ili senzorski učinak i nisu se razgradili postaju jedna od sastavnica te hrane.

Aditivi i njihove mješavine mogu se dodavati hrani uz sljedeće uvjete: da su toksikološki evaluirani, da je njihova uporaba tehnološki opravdana, osim ako se konačni učinak ne može postići načinima koji su ekonomski i tehnološki primjenjiviji, da se dodaju hrani u količinama dopuštenim posebnim propisima, da se njihovim dodavanjem potrošač ne dovodi u zabludu u pogledu prave prirode, sastojaka ili prehrambene vrijednosti hrane, da bitno ne utječu na prirodno svojstveni okus i miris hrane kojoj su dodani, osim ako im to nije posebna namjena, da se njihovim miješanjem i dodavanjem hrani ne stvaraju toksične tvari (produkti) tijekom prerade, čuvanja i uporabe.

Uporaba aditiva neposredno je vezana za njihovo osnovno funkcionalno, tehnološko svojstvo, tako da su danas podijeljeni u 26 kategorija: bojila, konzervansi, antioksidansi, emulgatori, stabilizatori, zgušnjivači, tvari za želiranje, regulatori kiselosti, kiseline, tvari za sprječavanje zgrudnjavanja, pojačivači okusa, tvari za zaslađivanje ili sladila, modificirani škrobovi, tvari za poliranje, tvari za zadržavanje vlage, tvari za tretiranje brašna, učvršćivači, povećivači volumena, potisni plinovi, emulgatorske soli, tvari protiv pjenjenja, tvari za rahljenje, nosači, tvari za pjenjenje, plinovi za pakiranje i sekvestranti.

Liste prehrambenih aditiva, način uporabe, količine koje su dopuštene za dodavanje hrani, utvrđene su nizom temeljnih propisa, i u europskoj zajednici i kod nas.

Aditivi se označavaju E brojem, kao potvrdom toksikološke evaluacije i klasifikacije pojedinog aditiva. Aditivima slične tvari, koje također imaju neku tehnološku ulogu u proizvodnji, nemaju E broj i označavaju se na drugi način (arome i enzimi), dok se pomoćne tvari u procesu proizvodnje, zbog načina djelovanja, koji se razlikuje od djelovanja pravog aditiva pri proizvodnji hrane, ne trebaju označavati, iako neke od njih imaju E broj.

Kada se dodaju hrani, aditivi na deklaraciji proizvoda moraju biti označeni nazivom kategorije, koja je ujedno i tehnološka svrha uporabe aditiva, iza kojega slijedi njihov specifični kemijski naziv ili E broj. Ako aditiv ima više nego jednu tehnološku funkciju pri proizvodnji neke hrane, potrebno je navesti ono tehnološko djelovanje zbog kojega je aditiv dodan u hranu, što u tome slučaju postaje kategorija aditiva. Osnovno funkcionalno ili tehnološko svojstvo ne isključuje mogućnost da pojedini aditiv može imati i neka druga funkcionalna svojstva ukoliko mu se promjeni koncentracija, odnosno količina aditiva koji se dodaje u namirnicu. Također, druga funkcionalna djelovanja ne isključuju učinak na namirnicu u isto vrijeme kada se aditiv dodaje zbog osnovnoga funkcionalnoga djelovanja.

Tanka crvena linija između nužnosti i opravdanosti uporabe aditiva nije uvijek jasno iscrtana, jer kada zdravlje nije ugroženo tada je tehnološka nužnost u najvećem broju slučajeva stvar proizvođača hrane i nije razlog za zabranu uporabe aditiva u nekoj hrani. Sve većim brojem novih proizvoda, natjecanjem na tržištu, proizvođači hrane ponekad koriste aditive ne samo zbog tehnoloških potreba, nego i zbog razlikovanja, nuđenja, zarade, što je upravo suprotno osnovnim načelima uporabe aditiva u hrani. Da bi se mogla plasirati na tržište i održati neko vrijeme u prodaji, biološka, organska hrana prerađena za tržište dopušta uporabu nekih aditiva. To samo govori u prilog da izbjegavanje uporabe aditiva pri proizvodnji hrane nije svrha niti potreba kod proizvođača koji poštuju propisanu nužnost uporabe aditiva.

TOKSIKOLOŠKA OCJENA ADITIVA (evaluacija aditiva)

Kada se neka tvar, supstanca, želi svrstati u prehrambene aditive, potrebno je izraditi specifikaciju tehničkih podataka.

Tehnička specifikacija podataka mora sadržavati :

1. identitet tvari koji podrazumijeva kemijski naziv i preciznu kemijsku strukturu
2. fizikalno kemijske karakteristike za čiste tvari
3. mikrobiološke kriterije za čiste tvari
4. kratak opis tehnološkoga postupka sinteze ili načina dobivanja
5. posebnost naznake vrste mikroorganizma, ako se radi o mikrobiološkome načinu dobivanja
6. posebnost naznake vrste genetski modificiranog organizma, ako se radi o takvome načinu dobivanja
7. metode analize čiste tvari, kao i metodu analize u hrani
8. reaktivnost i postojanost u hrani
9. potrebne količine i preporuku primjene
10. jednoznačnost ili višeznačnost djelovanja u tehnologiji proizvodnje hrane.

Prehrambeni aditivi prije uporabe u proizvodnji namirnice moraju biti toksikološki ispitani i ocjenjeni. Toksikološka istraživanja uključuju akutni, subakutni i kronični toksicitet i kancerogenost, a detaljni toksikološki protokol istraživanja obuhvaća:

1. Opće zahtjeve za toksikološku evaluaciju aditiva
2. Protokol obavljanja istraživanja – studija
3. Toksikološki postupak po slijedu:

   3.1. Temeljne studije

   a) Metabolizam/Toksikokinetiku
   b) Subkroničnu toksičnost
   c) Genotoksičnost
   d) Kroničnu toksičnost i karcinogenost
   e) Toksičnost u reprodukciji i razvoju.

   3.2. Druge studije

   a) Imunotoksičnost
   b) Alergenost
   c) Intolerancija ili nepodnošljivost
   d) Neurotoksičnost
   e) Istraživanja na ljudima dobrovoljcima
   f) *In vitro* studije, kao alternativa *in vivo* studija
   g) Posebne studije
   h) Akutni toksicitet
   i) Osjetljivost i iritacija kože i očiju.

4. Literaturni podaci
5. Sažetak rezultata i zaključak

Multigeneracijskim studijama prati se reproduktivni i razvojni tijek, metaboličkim i farmakokinetičkim studijama utjecaj nakon resorpcije, vrijeme izlučivanja, dok se posebnim tehnikama u genetskim studijama prate promjene na staničnoj razini. Također se ispituju interakcije aditiva s ostalim sastojcima u namirnicama i s lijekovima. Nakon temeljitih istraživanja, utvrđuje se najveća količina aditiva kod koje nema uočenih toksikoloških učinaka na zdravlje ili „No observed adverse effect level" (NOAEL). Ukoliko nekoliko studija pokazuje različite, ali slične rezultate, uzima se najniža vrijednost za utvrđivanje NOAEL-a. Najmanja utvrđena količina nekoga spoja pa i aditiva koja može štetno djelovati na zdravlje ljudi je „Lowest observed adverse effect level" (LOAEL). Za svaki aditiv za koji je posebno utvrđena najveća količina kod koje nema uočenih toksikoloških učinaka za zdravlje (NOAEL), podijeli se obično s faktorom sigurnosti 100, uzevši u obzir moguće razlike pri

ekstrapolaciji u odnosu na pojedine dijelove populacije, s posebnom pažnjom na populaciju djece i starijih osoba kao rizičnih skupina. Kako je razlika između NOAEL-a i LOAEL-a neznatna, može se i jedna i druga vrijednost uzimati u izračun.

Pri toj procjeni rizika, vodi se i briga da količina aditiva koja bi obavljala tehnološku ulogu u proizvodnji hrane bude respektabilna, što znači da potencijalni aditivi koji imaju niski NOAEL obično ne mogu nakon procjene rizika biti stavljeni na listu, jer su im određene količine premale za svrhu za koju su namijenjeni.

Nakon prethodno obavljenih istraživanja i izračuna pomoću sigurnosnoga faktora, dobivene vrijednosti služe kao osnova za utvrđivanje prihvatljivoga dnevnoga unosa ili „Acceptable Daily Intake"(ADI).

Tako je 1957. godine napravljen prvi popis svih prehrambenih bojila koja se koriste za bojenje hrane u različitim zemljama svijeta. Navedeno je 135 bojila koje su pojedine zemlje koristile. Od navedenih bojila, danas su dopuštena samo 22 bojila, dok ih je 113 zabranjeno za uporabu u hrani. Na današnjoj listi ima ukupno 42 prehrambena bojila, od kojih se četiri smiju koristiti samo za površinsko ukrašavanje i ne smiju se jesti.

Šezdesetih godina prošloga stoljeća uspostavljene su liste aditiva i, suprotno ustaljenome mišljenju, broj aditiva koji se koristi danas nije puno veći nego prije 30-40 godina. Samo je nekoliko novih bilo stavljeno na listu dopuštenih aditiva, dok je nekoliko aditiva zabranjeno za ljudsku uporabu.

PRIHVATLJIVI DNEVNI UNOS (ADI)

„Acceptable Daily Intake" (ADI), koji se definira kao ona količina aditiva koja se kao sastavni dio namirnice može svakodnevno konzumirati čitav životni vijek, bez ikakvoga rizika za zdravlje. Prihvatljivi dnevni unos, za svaki aditiv pojedinačno, izražava se u mg/kg tjelesne mase čovjeka. Na temelju utvrđivanja unosa namirnice koje se konzumiraju dnevno te količina aditiva u tim namirnicama, mogu se utvrditi stvarni dnevni unosi za pojedine aditive te ocijeniti prelaze li prihvatljive dnevne unose za svaki pojedini aditiv. Kao i sva istraživanja i zaključci koji se odnose na zdravlje ljudi, aditivi i njihov utvrđeni ADI ostaju trajno pod nadzorom, kako bi u trenutku novih spoznaja ili boljih analitičkih metoda bili revidirani.

Ocjena, ADI „nije određen", predstavlja nenumeričku procjenu sigurnosti aditiva kod kojih nije uočen zdravstveni problem tijekom dostupnih toksikoloških, kliničkih i biokemijskih istraživanja, premda je količina aditiva u hrani bila dostatna za obavljanje tehnoloških zahtjeva. U istu procjenu uračunava se unos iz svih izvora, što podrazumijeva prirodne izvore aditiva, ali i preneseni aditiv (carry over) iz neke druge hrane.

No ako za pojedini aditiv ADI nije određen, to ne znači da se taj aditiv može dodavati u proizvodnji baš svake hrane i u neograničenim količinama. U tome se slučaju moraju primijeniti osnovna načela dodavanja aditiva u pojedinu hranu.

INSTITUCIJE KOJE SE BRINU O ADITIVIMA

The Joint FAO/WHO Expert Committe on Food Additives (JECFA) međunarodno je znanstveno povjerenstvo eksperata FAO/WHO Ujedinjenih naroda, koje je s radom započelo 1955. godine. Do danas je evaluirano više od 1500 kemijskih spojeva. Povjerenstvo daje prijedloge zemljama članicama da u svoje zakonodavstvo ugrade znanstvena mišljenja o pojedinom aditivu. Mišljenja sadrže toksikološku evaluaciju, ADI, prijedlog količine i vrstu hrane u kojoj se smije koristiti, kao i podatke prema kojima će se odrediti zdravstvena ispravnost aditiva.

Directorate General for Health and Consumers (DG SANCO) nadležno je tijelo u EU, odgovorno za izradu zakona o hrani, sigurnost hrane i prava potrošača, dok znanstvenu procjenu

rizika za aditive obavlja Odbor za prehrambene aditive i prehrambene tvari koji se dodaju u hranu (The Panel on food additives and nutrient sources added to food /ANS/) Europske agencije za sigurnost hrane (European Food Safety Authority, EFSA), koji je pod tim nazivom uspostavljen 10.7.2008. Prethodno je, od osnutka EFSA-e, djelovao pod drugim imenom (AFC – Panel on **A**dditives, **F**lavourings, processing aids and materials in **C**ontact with food). Temeljna Direktiva o aditivima izdana je 1989. godine.

Tijelo nadležno za sigurnost hrane u Hrvatskoj je Ministarstvo poljoprivrede, ribarstva i ruralnoga razvoja, dok se procjena rizika od aditiva obavlja u Hrvatskoj agenciji za hranu (HAH), Znanstvenom odboru za prehrambene aditive, arome, pomoćne tvari u procesu proizvodnje i predmete koji dolaze u neposredan dodir s hranom. Analitičku potporu čine laboratoriji Zavoda za javno zdravstvo, Veterinarskog instituta i drugi laboratoriji.

Svim tim tijelima prethodile su nacionalne organizacije koje su vodile brigu o aditivima, a radile su na temelju preporuka Codex Alimentarius-a/FAO/WHO.

ONEČIŠĆIVAČI KOJI PRATE PROIZVODNJU ČISTIH ADITIVA

Svaka proizvodnja kemijskih spojeva iz prirodnih sirovina, kao i kemijska sinteza iz drugih spojeva, nosi za sobom mogući zaostatak anorganskih ili organskih nepoželjnih onečišćenja. Utvrđeni parametri zdravstvene ispravnosti i kvalitete mogu se podijeliti na opće i specifične. Opći parametri zdravstvene ispravnosti isti su za većinu spojeva (npr. metali i metaloidi). Specifični onečišćivači nastaju tijekom kemijske sinteze određenih spojeva kao zaostatak ishodnoga spoja, otapala korištenoga za ekstrakciju te se stvaraju drugi spojevi, često slični osnovnom aditivu. Također, očekivana čistoća ili koncentracija aditiva u konačnome proizvodu, „čistom aditivu", određena je s nekoliko uvjeta i može se razlikovati od aditiva do aditiva, ali se uvijek određuje najveća moguća čistoća, koja se može postići određenom tehnologijom, s najmanje onečišćivača kao rezultata proizvodnje. U Tablici 1. nabrojana su najčešća onečišćenja prema grupama aditiva, koja se analitički moraju odrediti prije nego neki aditiv dobije prolaznu ocjenu za kvalitetu i zdravstvenu ispravnost, a time i mogućnost dodavanja hrani.

Tablica 1. *Moguća onečišćenja aditiva u tijeku proizvodnje čistog aditiva prema grupama bojila, sladila i ostalih aditiva*

Naziv	**moguća anorganska onečišćenja**	**moguća organska onečišćenja**
BOJILA	arsen	otapala (etilacetat, aceton, n-butil metanol, etanol, heksan)
	olovo	diklormetan
	živa	primarni aromatski amini izraženi kao anilin
	kadmij	pomoćne tvari za bojenje (supsidijeri)
	barij	organski spojevi, osim tvari za bojenje (intermedijeri)
	antimon	nesulfonirani primarni amini
	bakar	sudan I
	krom	anorganski jodidi kao NaI
	cink	fluorescein

Naziv	moguća anorganska onečišćenja	moguća organska onečišćenja
	kadmij	leuko baza
	stibij	policiklički aromatski ugljikovodici
	krom	nitrat kao NO_3^-
	ukupni teški metali	
SLADILA	nikal	5-benzil-3,6-diokso-2-piperazinoctena kiselina
	arsen	cikloheksamin
	olovo	dicikloheksamin
	kloridi	anilin
	sulfati	o-toluensulfonamid
	selen	p-toluensulfonamid
	aluminij	benzojeva kiselina p-sulfonamid
		trifenilfosfin oksid
OSTALI	arsen	aldehidi
ADITIVI	olovo	tiosulfat
	živa	difenileter
	selen	p-fenilfenol
	željezo	1-naftol
	fluor	nitriti kao KNO_2
	barij	mravlja kiselina i formijati
	ukupni teški metali	terc. butilbenzokinon
		2,5-di-ter-butilhidrokinon
		toluen
		hidroksikinon
		fenolne nečistoće
		oksalna kiselina
		sulfati
		1,2-propandiol
		pironska kiselina
		butantrioli
		akrolein
		1,4 dioksan
		etilen oksid slobodni

Naziv	moguća anorganska onečišćenja	moguća organska onečišćenja
		mono i dietilen glikoli
		sumporni dioksid
		triacetin
		propilen klorhidrini
		dimetilsulfoksid
		dimetilformamid
		2-metil-propanol
		etil acetat
		propan-2-ol
		propilen glikol
		metil-etil-keton
		cikloheksan
		mliječna kiselina
		slobodni N,N'-divinilimidazolidon
		slobodni N-vinilpirolidon
		fumarna kiselina
		maleinska kiselina
		ferocijanid
		resorcinol i drugi fenoli
		vinil acetat
		propilen klorhidrin
		prirolidon karboksilna kiselina

ADITIVI ČIJE JE DODAVANJE U HRANU OGRANIČENO

Dnevni unos (ADI) pojedinog aditiva isto je toliko važan kao i dopuštenje uporabe tog aditiva u određenoj hrani. Isto, ne smije biti suprotno osnovnim načelima kojima se dopušta uporaba aditiva u hrani, a dnevni je unos odraz dopuštenih količina određenog aditiva za obavljanje tehnološke funkcije, prehrambenih navika i ocjene rizika. U Tablici 2. prikazan je ADI za neke aditive koji se odnosi na EU i na ostale zemlje svijeta. Iako postoji vrlo visok stupanj usuglašenosti, ipak postoje razlike, kao i neke dvojbe koje nisu nigdje naglašene. Tako jake kiseline i lužine nemaju određen ADI, jer se podrazumijeva da se koriste samo za neutralizaciju pa se time može stvoriti dojam da nisu akutno opasne. O ADI-ju pojedinog aditiva ovisi i procjena rizika te je usuglašenost o istome na razini svih zemalja svijeta nužna.

Tablica 2. *Prikaz aditiva čije je dodavanje ograničeno u hrani, najviše dopuštene količine (NDK) u hrani, ADI prema evaluaciji SCE (Scientific Committee for Food) te razlike u usporedbi s The JECFA (Joint Expert Committee on Food Additives; FAO/WHO)*

E broj	**naziv aditiva**	**ADI u mg/kg/tm dnevno SCF/EFSA**	**NDK u mg/kg gotovog obroka najčešći proizvodi**	**Napomena JECFA kriteriji za ADI u mg/kg/tm dnevno**
E100	Curcumin, Kurkumin	3	Osvježavajuća pića 100 mg/l Kruta hrana 50-500 mg/kg	1
E101	(i) Riboflavin, (ii) Riboflavin-5'-phosphate	0,5	Sva hrana koja se smije bojati quantum satis	0,5
E102	Tartrazine	7,5	Osvježavajuća pića 100 mg/l Kruta hrana 50-500 mg/kg	7,5
E104	Quinoline Yellow	10	Osvježavajuća pića 100 mg/l Kruta hrana 50-500 mg/kg	10
E110	Sunset Yellow FCF, Orange Yellow S	2,5	Osvježavajuća pića 50 mg/l Kruta hrana 50-500 mg/kg	2,5
E120	Cochineal, Carminic acid, Karmin	5	Osvježavajuća pića 100 mg/l Kruta hrana 50-500 mg/kg	5
E122	Azorubine, Carmoisine	4	Osvježavajuća pića 50 mg/l Kruta hrana 50-500 mg/kg	4
E123	Amaranth	0,5	Biter alk.pića do 100 mg/l, vina aperitiv 30 mg/l, riblja ikra 30 mg/kg	0,5
E124	Ponceau 4R, Cochineal Red A	4	Osvježavajuća pića 50 mg/l Kruta hrana 50-500 mg/kg	4
E127	Erythrosine	0,1	Koktel i slične višnje 150-200 mg	0,1
E129	Allura Red AC	7	Osvježavajuća pića 100 mg/l Kruta hrana 50-500 mg/kg	7
E131	Patent Blue V	15	Osvježavajuća pića 100 mg/l Kruta hrana 50-500 mg/kg	15
E132	Indigotine, Indigo carmine	5	Osvježavajuća pića 100 mg/l Kruta hrana 50-500 mg/kg	4
E133	Brilliant Blue FCF	12,5	Osvježavajuća pića 100 mg/l Kruta hrana 50-500 mg/kg	12,5
E141	Bakreni kompleksi Klorofila i Klorofilina (i) Bakreni kompleksi Klorofila (ii)Bakreni kompleksi Klorofilina	15	Sva hrana koja se smije bojati quantum satis	15

E broj	naziv aditiva	ADI u mg/kg/tm dnevno SCF/EFSA	NDK u mg/kg gotovog obroka najčešći proizvodi	Napomena JECFA kriteriji za ADI u mg/kg/tm dnevno
E142	Greens S	25	Osvježavajuća pića 100 mg/l Kruta hrana 50-500 mg/kg	25
E150b	Alkalno – sulfitni karamel	200 a u kombinaciji s E150d samo 150	Sva hrana koja se smije bojati quantum satis	160
E150c	Amonijačni karamel	200	Sva hrana koja se smije bojati quantum satis	200
E150d	Sulfitno-amonijačni karamel	200	Sva hrana koja se smije bojati quantum satis	200
E151	Brilliant Black BN, Black PN	1	Osvježavajuća pića 100 mg/l Kruta hrana 50-500 mg/kg	1
E154	Brown FK	0,15	Samo dimljena riba do 20 mg/kg	U promjeni
E155	Brown HT	1,5	Osvježavajuća pića 50 mg/l Kruta hrana 50-500 mg/kg	1,5
E160a	Karoteni : (i) Mješavina karotena (ii) Beta- karoten	5	Sva hrana koja se smije bojati quantum satis	5
E160b	Anato, biksin, norbiksin	Biksin 12,0 Norbiksin 0.06	Samo u krutoj hrani 10-50 mg/kg, ne u osvježavajućim pićima	0.065 izraženo kao bixin
E160c	Ekstrakt paprike, Capsanthin, Capsorubin	Nije evaluiran Treba biti evaluiran	Sva hrana koja se smije bojati quantum satis	Nema ADI Treba biti evaluiran
E160d	Likopen	0,5 iz svih izvora (31)	Osvježavajuća pića 100 mg/l Kruta hrana 50-500 mg/kg	Odluka odgođena
E160e	Beta-apo-8'-karotenal (C 30)	prihvatljiv	Osvježavajuća pića 100 mg/l	5
E160f	Etilni ester beta-apo-8'-karotenske kiseline (C 30)	5	Kruta hrana 50-500 mg/kg	Trebao bi biti evaluiran s E160a (ii)
E161g	Kantaksantin	0,03	Samo kobasice Strassbourg 15 mg/kg	0,03

E broj	naziv aditiva	ADI u mg/kg/tm dnevno SCF/EFSA	NDK u mg/kg gotovog obroka najčešći proizvodi	Napomena JECFA kriteriji za ADI u mg/kg/tm dnevno
E163	Antocijani	2,5	Sva hrana koja se smije bojati quantum satis	2,5 samo iz ekstrakta kore grožđa
E171	Titanov dioksid	prihvatljiv	Sva hrana koja se smije bojati quantum satis	Bez ADI za sada, razmatranje produkata nanotehnologije (32)
E172	Željezni oksidi i hidroksidi	0,5	Sva hrana koja se smije bojati quantum satis	0,5
E173	Aluminij	zbog namjene ne predstavlja opasnost	samo za površinsko ukrašavanje hrane	zbog namjene ne predstavlja opasnost
E174	Srebro	prihvatljiv za površinsko ukrašavanje	površinsko ukrašavanje slastica, ukrašavanje čokolada i likera	odluka odgođena u pogledu konzumacije
E175	Zlato	prihvatljiv za površinsko ukrašavanje	površinsko ukrašavanje slastica, ukrašavanje čokolada i likera	nema ADI ali ukrašavanje ne predstavlja opasnost
E180	Litolrubin BK	1,5	samo za bojanje kore sira u količini q.s.	nema ADI
E200	Sorbinska kiselina	25 izraženo kao kiselina	Za različitu hranu različito u margarinima do 2 g/kg u osvježavajućim pićima 300 mg	25 izraženo kao kiselina
E202	Kalijev sorbat			
E203	Kalcijev sorbat			
E210	Benzojeva kiselina	5 izraženo kao benzojeva kiselina	od 150 mg/kg u osvježavajućim pićima do 2000 mg drugim hranama	5 izraženo kao benzojeva kiselina
E211	Natrijev benzoat			
E212	Kalijev benzoat			
E213	Kalcijev benzoat			
E214	Etil p-hidroksibenzoat	10 (kao grupa)	300 -1000 mg/kg u kombinaciji sa solima benzojeve kiseline za određene proizvode	10 (kao grupa)
E215	Natrijev etil p-hidroksibenzoat			
E218	Metil p-hidroksibenzoat			
E219	Natrijev metil p-hidroksibenzoat			

E broj	naziv aditiva	ADI u mg/kg/tm dnevno SCF/EFSA	NDK u mg/kg gotovog obroka najčešći proizvodi	Napomena JECFA kriteriji za ADI u mg/kg/tm dnevno
E220	Sumporni dioksid	0,7 izraženo kao SO_2	različite vrste hrana od 20 - 2000 mg/kg Obvezno označavanje kao alergena više od 10 mg/kg	0,7 izraženo kao SO_2
E221	Natrijev sulfit			
E222	Natrijev hidrogen sulfit			
E223	Natrijev metabisulfit			
E224	Kalijev metabisulfit			
E226	Kalcijev sulfit			
E227	Kalcijev hidrogen sulfit			
E228	Kalijev hidrogen sulfit			
E234	Nizin	0,13 (33000 jedinica/kg/tm)	pudinzi od tapioke i slični proizvodi do 3 mg/kg sir topljeni i prerađeni do 12,5 mg/kg	33000 jedinica / kg/tjelesne mase
E235	Natamicin	0,3	za površinsku obradu 1 mg/dm^2 i ne dublje od 5 mm.	0,3
E239	Heksametilen tetramin	0,15	Provalonski sir najviše do 25 mg/kg kao rezidualni formaldehid	0,15
E242	Dimetil dikarbonat	prihvatljivo do najviše dopuštene količine	Prihvatljiv dodatak do 250 mg/l	prihvatljivo do najviše dopuštene količine
E249	Kalijev nitrit	0,07 izraženo kao nitrit	od 50 – 175 mg/kg u ovisnosti o vrsti mesa	0,06 izraženo kao nitrit
E250	Natrijev nitrit			
E251	Natrijev nitrat	3,4 izraženo kao nitrat	od 50 – 500 mg/kg ovisno o vrsti hrane	5 izraženo kao Narijev nitrat
E252	Kalijev nitrat			
E260	Octena kiselina	nije određen *Oprez jaka kiselina*	za svu hranu u količinama prihvatljivim za konzumiranje	nije određen *Oprez jaka kiselina*
E270	Mliječna kiselina	nije određen *Oprez jaka kiselina*	samo u nekoj hrani od 3 g - 7kg do q.s.	nije određen *Oprez jaka kiselina*
E284	Borna kiselina	0,1 (MTDI)	samo za pravi kavijar 4 g/kg izraženo kao borna kiselina	nije određen
E285	Natrijev tetraborat (borax)			

E broj	naziv aditiva	ADI u mg/kg/tm dnevno SCF/EFSA	NDK u mg/kg gotovog obroka najčešći proizvodi	Napomena JECFA kriteriji za ADI u mg/kg/tm dnevno
E297	Fumarna kiselina	Nije određen	za slastice, gume za žvakanje od 1-2,5 g/kg	nije određen
E304	Esteri masnih kiselina askorbinske kiseline (i) Askorbil palmitat i (ii) Askorbil stearat	1,25	za hrane kojima je dozvoljen u količini q.s.	1,25
E306	Mješavina tokoferola obogaćena	2		
E307	Alfa-tokoferol	2		2
E308	Gama-tokoferol	2		nije evaluiran
E309	Delta-tokoferol	2		nije evaluiran
E310	Propil galat	1,4	od 25 mg/kg dehidrirani krumpir do 200 mg/kg izraženo na masni udio	1,4
E311	Oktil galat	1,4	od 25 mg/kg dehidrirani krumpir do 200 mg/kg izraženo na masni udio	nije određen
E312	Dodecil galat	1,4	od 25 mg/kg dehidrirani krumpir do 200 mg/kg izraženo na masni udio	nije određen
E315	Izoaskorbinska kiselina	nije određen	od 500 – 1500 mg/kg samo za polukonzervirane i konzervirane mesne i riblje proizvodi	nije određen
E316	Natrijev izoaskorbat	nije određen	od 500 – 1500 mg/kg samo za polukonzervirane i konzervirane mesne i riblje proizvodi	nije određen
E319	Tercijarni butil hidrokinon (TBHQ)	0,7	200 mg/kg za smjese za kolače, snack proizvodi	-
E320	Butilirani hidroksianisol (BHA)	0,5	25 mg/kg granulirani krumpir 200 mg/kg izraženo na masni dio	0,5
E321	Butilirani hidroksitoluen (BHT)	0,3	100 - 400 mg/kg izraženo na masni dio	0,3
E334	Vinska kiselina (L(+)-)	30	u količinama q.s.	30
E335	Natrijevi tartarati (i) Mononatrijevi tartarat (ii) Dinatrijev tartarat	30	u količinama q.s.	30
E336	Kalijevi tartarati (i) Monokalijev tartarat (ii) Dikalijev tartarat	izraženo kao vinska kiselina		izraženo kao vinska kiselina
E337	Natrijev kalijev tartarat	izraženo kao vinska kiselina		izraženo kao vinska kiselina

E broj	naziv aditiva	ADI u mg/kg/tm dnevno SCF/EFSA	NDK u mg/kg gotovog obroka najčešći proizvodi	Napomena JECFA kriteriji za ADI u mg/kg/tm dnevno
E338	Fosforna kiselina	70 (MTDI) izraženo kao fosfor iz svih izvora odgovara 160 izraženo kao P_2O_5	U različitim vrstama hrane od 1-20 g/kg izražen kao P_2O_5 Najčešće se koriste kod mesnih proizvoda i topljenih sireva	70 (MTDI) izraženo kao fosfor iz svih izvora
E339	Natrijevi fosfati (i) Mononatrijev fosfat (ii) Dinatrijev fosfat (iii) Trinatrijev fosfat			
E340	Kalijevi fosfati (i) Monokalijev fosfat (ii) Dikalijev fosfat (iii) Trikalijev fosfat			
E341	Kalcijevi fosfati (i) Monokalcijev fosfat (ii) Dikalcijev fosfat (iii) Trikalcijev fosfat			
E343	Magnezijevi fosfati (i) monomagnezijev fosfat (ii) Dimagnezijev fosfat			
E353	Metavinska kiselina	30	Prihvatljiva u vinu do 100 mg/l	30
E354	Kalcijev tartarat	30 izraženo kao vinska kiselina	U količinama q.s.	30 izraženo kao vinska kiselina
E355	Adipinska kiselina	5	Za punila i preljeve u pekarskim proizvodima do 2 g/kg U suhim smjesama za deserte do 1 g/kg U desertima tipa žele do 6 g/kg U praškastim pripravcima za osvježavajuća pića do 10 g/kg	5
E356	Natrijev adipat			
E357	Kalijev adipat			
E385	Kalcijev dinatrijev etilen diamin tetraacetat (Kalcijev dinatrijev EDTA)	2,5	Samo u ograničenim vrstama hrane, kao što su umaci, riba u konzervama i staklenkama, rakovi i glavonošci i smrznuti rakovi do 75 mg/kg Margarini s manje masnoća 100 mg/kg a povrće u staklenkama i konzervama do 250 mg/kg	2,5

E broj	naziv aditiva	ADI u mg/kg/tm dnevno SCF/EFSA	NDK u mg/kg gotovog obroka najčešći proizvodi	Napomena JECFA kriteriji za ADI u mg/kg/tm dnevno
E405	Propan-1,2-diol alginat	70 izražen kao propilen glikol	Dopušten u različitim vrstama hrane od 1 -10 g/kg. U pivo do 100 mg/l, bezalkoholnim pićima do 300 mg/l.	70 Računajući propilen glikol iz svih izvora jer je dopušten kao „nosač“ npr. aroma.
E407	Karagenan	75	0.3 mg/l u bezalkoholnim pićima, do 10 g/kg u đemovima, marmeladama i sličnim proizvodima u količini q.s za neke mliječne proizvode	75
E407a	Pročišćena morska alga *Eucheuma* (PES)			
E416	Karaja guma	Nije određen	5-10 g/kg u snack, orašatim plodovima s preljevom, punilima i preljevima za pekarske proizvode, deserte emulgirane umake, likerima s jajima i žvakaćim gumama	nije određen
E420	Sorbitol (i) Sorbitol (ii) Sorbitol sirup	prihvatljiv uz upozorenja da ima laksativni učinak u količini većoj od 20 g/osobi	U količinama q.s. kao nesladilo u svoj hrani osim bezalkoholnih pića, a za slađenje dozvoljen u desertima, sladoledima,slasticama, žitaricama za doručak, umacima, senfovima ali ne i u bezalkoholnim pićima	nije određen
E421	Manitol	prihvatljiv uz upozorenja da ima laksativni učinak u količini većoj od 20 g/osobi	U količinama q.s. kao nesladilo u svoj hrani osim bezalkoholnih pića, a za slađenje dozvoljen u desertima, sladoledima,slasticama, žitaricama za doručak, umacima, senfovima ali ne i u bezalkoholnim pićima	nije određen
E425	Konjak (i) Konjak guma (ii) Konjak glukomanan	Prihvatljiv, ali ne više od 3 puta od prihvatljivog/po osobi/po danu	prihvatljiv do 10 g/kg u hrani, osim slastica bombona od želea uključujući mini posudice od želea	nije određen

E broj	naziv aditiva	ADI u mg/kg/tm dnevno SCF/EFSA	NDK u mg/kg gotovog obroka najčešći proizvodi	Napomena JECFA kriteriji za ADI u mg/kg/tm dnevno
E426	Hemiceluloza iz soje	nije određen, uz upozorenje vezano za alergiju na soju	1,5 g/kg-10 g/kg u različitim hranama posebno pekarskim proizvodima,mlijeku i proizvodima, umacima, proizvodima od jaja, žele bomboni	nije određen
E431	Polioksietilen (40) stearat	25	samo za neka vina iz uvoza	25
E432	Polioksietilen sorbitan monolaurat (polisorbat 20)	25 kao grupa kao polisorbat	Ograničen broj hrane kao tijesta, deserti do 3 g/kg, sladoledi, slastice i juhe do 1g/kg. mlijeko i slični proizvodi do 5 g/kg masne emulzije za pečenje do 10 g/kg nisu dopušteni u bezalkoholnim pićima, osim ako su s mlijekom	25
E433	Polioksietilen sorbitan monooleat (polisorbat 80)			
E434	Polioksietilen sorbitan monopalmitat (polisorbat 40)			
E435	Polioksietilen sorbitan monostearat (polisorbat 60)			
E436	Polioksietilen sorbitan tristearat (polisorbat 65)			
E442	Amonijev fosfatid	30	samo kakao i čokoladni proizvodi i proizvodi slični čokoladi do 10 g/kg	30
E444	Saharoza acetat izobutirat	20	alkoholna i bezalkoholna aromatizirana mutna pića do 300 mg/l	20
E445	Glicerolni esteri smola drveta	25	alkoholna i bezalkoholna aromatizirana mutna pića do 100 mg/l i obrada citrus plodova do 50 mg/kg	25

E broj	naziv aditiva	ADI u mg/kg/tm dnevno SCF/EFSA	NDK u mg/kg gotovog obroka najčešći proizvodi	Napomena JECFA kriteriji za ADI u mg/kg/tm dnevno
E450	Difosfati (i) Dinatrijev difosfat (ii) natrijev difosfat (iii) Tetranatrijev difosfat (iv) Dikalijev difosfat (v) Tetrakalijev difosfat (vi) Dikalcijev difosfat (vii) Kalcijev dihidrogen difosfat	70 (MTDI) izraženo kao fosfor iz svih izvora Odgovara 160 izraženo kao P_2O_5	u različitim vrstama hrane 1-30 g/kg izražen kao P_2O_5 najčešće se koriste kod mesnih proizvoda i topljenih sireva	70 (MTDI) izraženo kao fosfor iz svih izvora
E451	Tripolifosfati (i) Pentanatrijev trifosfat (ii) Pentakalijev trifosfat (iii)			
E452	Polifosfati (i) Natrijevi polifosfati (ii) Kalijevi polifosfati (iii) Natrijev kalcijev polifosfat (iv) Kalcijevi polifosfati			
E459	Beta-ciklodekstrin	5	dopušten u pastilama u količini q.s., arome i sl. u prahu do 1 g/kg	5
E472e	Mono- i diacetil ester vinske kiseline mono i diglicerida masnih kiselina	50	u količinama q.s.	50
E472f	Smjesa estera octene i vinske kiseline mono i diglicerida masnih kiselina	nije određen	u količinama q.s.	Ocjenjuje se u smjesi s E472e
E473	Saharozni esteri masnih kiselina	30	u raznoj hrani, uključujući i pekarske proizvode i umake do 10 g/kg, sladolede, slastice i deserte do 5 g/kg. Neka bezalkoholna pića do 5 g/l	30
E474	Saharogliceridi			
E475	Poliglicerolni ester masnih kiselina	25	razna hrane od 0,5 -10 g/kg. Ne u bezalkoholnim pićima, osim ako su s mlijekom	25
E476	Poliglicerol poliricinoleat	7.5	u namazima s malo masnoće i dresinzima do 4 g/kg, slastice s kokosom, kao i čokolada do 5 g/kg. Nije dopušten u bezalkoholnim pićima	7.5

E broj	naziv aditiva	ADI u mg/kg/tm dnevno SCF/EFSA	NDK u mg/kg gotovog obroka najčešći proizvodi	Napomena JECFA kriteriji za ADI u mg/kg/tm dnevno
E477	Propan-1,2-diol esteri masnih kiselina	25 izražen kao propilen glikol	samo neka hrana od 5-30 g/kg. Mliječni i kremasti analozi do 5 g/kg	25 izražen kao propilen glikol
E479b	Termooksidirano sojino ulje s mono i digliceridima masnih kiselina	30	Samo u masnim emulzijama za prženje do 5 g/kg	30
E481	Natrijev stearoil-2-laktilat	20	neke hrane uključujući i kruh, žitarice za doručak 2-5 g/kg. u nekim alkoholnim pićima do 8 g/l i za napitke u prahu koji se spremaju vrući do 2 g/l.	20
E482	Kalcijev stearoil-2-laktilat			
E483	Stearil tartarat	20	samo u pekarskim proizvodima do 4 g/kg i desertima do 5 g/kg	Prihvatljiv (samo u količini od 500 mg/kg brašna)
E491	Sorbitan monostearat	25	neke hrane 5-10 g/kg , dopušteni i kao nosači	25
E492	Sorbitan tristearat			
E493	Sorbitan monolaurat	25	zajedno s drugim:E491, E492 i E495 u raznoj hrani od 5-10 g/kg ledeni čajevi do 0,5 g/l, dopušteni i kao nosači	25 računato kao grupa uključujući E491,E492 i E495
E494	Sorbitan monooleat			
E495	Sorbitan monopalmitat	25	neke hrane 5-10 g/kg , ledeni čaj 0,5 g/l , dopušteni i kao nosači	25
E507	Kloridna kiselina	nije moguće odrediti jaka kiselina	samo u iznimnim slučajevima neutralizacije	nije moguće odrediti jaka kiselina
E511	Magnezijev klorid	nije određen velike količine Mg iona uzrokuju proljev i trebali bi se izbjegavati	u količinama q.s.	Nije određen velike količine Mg iona uzrokuju proljev i trebali bi se izbjegavati

E broj	naziv aditiva	ADI u mg/kg/tm dnevno SCF/EFSA	NDK u mg/kg gotovog obroka najčešći proizvodi	Napomena JECFA kriteriji za ADI u mg/kg/tm dnevno
E512	Kositreni (II) klorid	2 (PMTDI) prihvatljiv kao stabilizator boje šparoga	samo nelakirane limenke s unutrašnje strane u koje je pakirane šparoge do 25 mg/kg	14 izraženo kao Sn
E513	Sulfatna kiselina	nije moguće odrediti jaka kiselina	samo u iznimnim slučajevima neutralizacije	nije moguće odrediti jaka kiselina
E514	Natrijevi sulfati (i) Natrijev sulfat (ii) Natrijev hidrogen sulfat	nije određen	u količinama q.s. oprez soli jake kiseline	nije određen
E515	Kalijevi sulfati (i) kalijev sulfat (ii) Kalijev hidrogen sulfat			
E516	Kalcijev sulfat			
E517	Amonijev sulfat	nije određen	samo kao nosač	nije određen
E520	Aluminijev sulfat	0,14 izvedeno iz 1 mg/kg/tm tjedno kao Al iz svih izvora	samo bjelancu jaja do 30 mg/kg, izražen kao Al) slasticama, kristalnom i pošećerenom voću i povrću do 200 mg/kg (izraženo kao Al)	1 mg/kg/tm tjedno kao Al iz svih izvora
E521	Aluminijev natrijev sulfat			
E522	Aluminijev kalijev sulfat			
E523	Aluminijev amonijev sulfat			
E524	Natrijev hidroksid	nije moguće odrediti jaka lužina	samo u iznimnim slučajevima neutralizacije	nije moguće odrediti jaka lužina
E525	Kalijev hidroksid	nije određen	u količinama q.s. oprez, soli jake lužine	nije određen
E526	Kalcijev hidrokid			
E527	Amonijev hidroksid			
E528	Magnezijev hidroksid	nije određen	u količinama q.s. velike količine Mg iona uzrokuju proljev i trebale bi se izbjegavati	nije određen
E530	Magnezijev oksid	nije određen velike količine Mg iona uzrokuju proljev i trebali bi se izbjegavati	u količinama q.s.	nije određen velike količine Mg iona uzrokuju proljev i trebali bi se izbjegavati

E broj	naziv aditiva	ADI u mg/kg/tm dnevno SCF/EFSA	NDK u mg/kg gotovog obroka najčešći proizvodi	Napomena JECFA kriteriji za ADI u mg/kg/tm dnevno
E535	Natrijev ferocijanid	0,025	tvar protiv zgrudnjavanja soli i zamjena za sol u količini od 20 mg/kg	0,025
E536	Kalijev ferocijanid			
E538	Kalcijev ferocijanid			
E541	Natrijev aluminijev fosfat, kiseli *Netopljiv u vodi*	0,14 izvedeno iz 1 mg/kg/tm tjedno kao Al iz svih izvora	samo za tijesta i fine pekarske proizvode do 1g/kg izraženo kao Al do 10 g kao tvar protiv zgrudnjavanja	1 mg/kg/tm tjedno kao Al iz svih izvora
E554	Natrijev aluminijev silikat *Netopljiv u vodi*			
E555	Kalijev aluminijev silikat *Netopljiv u vodi*			
E556	Kalcijev aluminijev silikat *Netopljiv u vodi*			
E558	Bentonit *Netopljiv u vodi*		nosač za boje do 5%, pomoćna tvar filtracija	
E559	Aluminijev silikat (Kaolin) *Netopljiv u vodi*		10 -30 g kao tvar protiv zgrudnjavanja	
E579	Željezni (II) glukonat	0,8 izraženo kao željezo (PMTDI)	150 mg/kg izraženo kao željezo samo u crnim maslinama kao tvar za zadržavanje boje	0,8 izraženo kao željezo (PMTDI)
E585	Željezni (II) laktat			
E586	4-heksilrezorcinol	nije određen ni privremeni ADI	2 mg/kg kao ostatak u mesu rakova kao prevencija tamnjenja mesa	nije određen
E625	Magnezijev diglutaminat	Nije određen	velike količine Mg iona uzrokuju proljev i trebale bi se izbjegavati	Nije određen
E 626	Guanilna kiselina	Nije određen u uz pretpostavku poželjnog unosa 10-30 mg/dan	svu hranu, osim onih u kojima taj aditiv nije dopušten 500 mg/kg izraženo kao guanilna kiselina	nije određen
E627	Dinatrijev guanilat			
E628	Dikalijev guanilat			
E629	Kalcijev guanilat			
E630	Inozinska kiselina			
E631	Dinatrijev inozinat			
E632	Dikalijev inozinat			
E633	Kalcijev inozinat			
E634	Kalcijev 5'-ribonukleotid			
E635	Dinatriejv 5'-ribonukleotidi			

E broj	naziv aditiva	ADI u mg/kg/tm dnevno SCF/EFSA	NDK u mg/kg gotovog obroka najčešći proizvodi	Napomena JECFA kriteriji za ADI u mg/kg/tm dnevno
E900	Dimetil poliksiloksan	1,5	samo u nekoj hrani, uključujući i bezalkoholna pića do 10 mg/kg ili litri	1,5
E903	Karnauba vosak	7	kao tvar za glaziranje za slastice, kavu, grickalice, citrus voće 200-500mg/kg, a žvakaće gume do 1200 mg/kg	7
E905	Mikrokristalični vosak	20	u količinama q.s. samo za površinsku obradu hrane, osim čokolade	20
E907	Hidrogenirani poli-1-decen	20	slastice i drugi proizvodi na osnovi šećera i sušeno voće do 2 g/kg	6
E912	Ester montanske kiseline	privremeno prihvatljiv uz uvjet primjene do 140 mg/kg *	svježe citrus voće, dinje, mango, papaja, avokado, ananas za SCF *, za JECFA u količinama q.s.	nije određen
E914	Oksidirani polietilenski vosak	privremeno prihvatljiv uz uvjet primjene do 140 mg/kg *	svježe citrus voće, dinje, mango, papaja, avokado, ananas za SCF *, za JECFA u količinama q.s.	nije određen
E927b	Karbamid	prihvatljiv kada se koristi do 3% u gumama za žvakanje	gume za žvakanje bez dodatka šećera	prihvatljiv kada se koristi do 3% u gumama za žvakanje
E950	Acesulfam K	15	napitci do 350 mg/l kruta hrana 350–1000 mg/kg gume za žvakanje bez dodanoga šećera do 2000 mg/kg	15
E951	Aspartam	40	napitci do 600 mg/l kruta hrana 350-2000 mg/kg gume za žvakanje bez dodanoga šećera do 5500 mg/kg	40
E952	Ciklaminska kiselina i njezine Na i Ca soli	7	napitci do 250 mg/l kruta hrana 150–1000 mg/kg gume za žvakanje bez dodanoga šećera, osvježivači daha 1500-2500 mg/kg	11

E broj	naziv aditiva	ADI u mg/kg/tm dnevno SCF/EFSA	NDK u mg/kg gotovog obroka najčešći proizvodi	Napomena JECFA kriteriji za ADI u mg/kg/tm dnevno
E953	Izomalt	prihvatljiv uz upozorenja da ima laksativni učinak u količini većoj od 20 g/osobi	u količinama q.s. kao nesladilo u svoj hrani osim bezalkoholnih pića, a za slađenje dozvoljen u desertima, sladoledima,slasticama, žitaricama za doručak, umacima, senfovima, ali ne i u bezalkoholnim pićima	nije određen
E954	Saharin i njegove Na, K i Ca soli	5 izraženo kao saharin	napitci 80-100 mg/l kruta hrana 100–500 mg/kg gume za žvakanje bez dodanog šećera, osvježivači daha 1200-3000 mg/kg	5 izraženo kao saharin
E955	Sukraloza	15	napitci do 300 mg/l kruta hrana 400–1000 mg/kg gume za žvakanje bez dodanog šećera , osvježivaći daha 2400-3000 mg/kg	15
E959	Neohesperidin DC	5	kruta hrana 50 -400 mg/kg	5
E961	Neotame	2	sladilo i pojačivač okusa bezalkoholna pića do 20 mg/l deserti i slični proizvodi do 32 mg/kg slastice do 65 mg/kg osvježivači daha do 200 mg/kg gume za žvakanje do 250 mg/kg ostalo 1-185 mg/kg	2
E962	Sol aspartama-acesulfama	15 izraženo kao aspartam 40 izraženo kao acesulfam	napitci 25-350 mg/l kruta hrana 350–1000 mg/kg gume za žvakanje bez dodanoga šećera, osvježivači daha 2000-2500 mg/kg	15 izraženo kao aspartam 40 izraženo kao acesulfam
E965	Maltitol (i) Maltitol (ii) Maltitol sirup	prihvatljiv uz upozorenja da ima laksativni učinak u količini većoj od 20 g/osobi	zajedno s E420+E953,E966-7 u količinama q.s. kao nesladilo u svoj hrani osim bezalkoholnih pića, a za slađenje dopušten u desertima, sladoledima,slasticama, žitaricama za doručak, umacima, senfovima, ali ne i u bezalkoholnim pićima	nije određen

E broj	naziv aditiva	ADI u mg/kg/tm dnevno SCF/EFSA	NDK u mg/kg gotovog obroka najčešći proizvodi	Napomena JECFA kriteriji za ADI u mg/kg/tm dnevno
E966	Laktitol	prihvatljiv uz upozorenja da ima laksativni učinak u količini većoj od 20 g/ osobi	zajedno s E420+E953, E965-7 u količinama q.s. kao nesladilo u svoj hrani osim bezalkoholnih pića, a za slađenje dopušten u desertima, sladoledima,slasticama, žitaricama za doručak, umacima, senfovima, ali ne i u bezalkoholnim pićima	nije određen
E967	Ksilitol	prihvatljiv uz upozorenja da ima laksativni učinak u količini većoj od 20 g/ osobi	zajedno s E420+E953. E965-6 u količinama q.s. kao nesladilo u svoj hrani osim bezalkoholnih pića, a za slađenje dopušten u desertima, sladoledima,slasticama, žitaricama za doručak, umacima, senfovima, ali ne i u bezalkoholnim pićima	nije određen
E968	Eritritol	prihvatljiv uz upozorenja da ima laksativni učinak u količini većoj od 20 g/ osobi	zajedno s E420+E953. E965-7 u količinama q.s. kao nesladilo u svoj hrani osim bezalkoholnih pića, a za slađenje dopušten u desertima, sladoledima,slasticama, žitaricama za doručak, umacima, senfovima, ali ne i u bezalkoholnim pićima	nije određen
E999	Quillaia ekstrakt	1 računato na guiliaia saponine	bezalkoholna pića i jabukovača 200 mg/l računato na suhu tvar	1 računato na guiliaia saponine
E1201	Polivinilpirolidon	50	za tabletiranje i oblaganje tableta	50
E1202	Polivinilpolipirolidon	nije određen uz uvjet da čisti proizvod ne sadrži ostatke N-vinil pirolidona	kao tvar za bolje razlaganje tableta	nije određen
E1505	Trietil citrat	20	bjelanjak u prahu q.s., nosač za arome u količini 3 g/kg	20
E1519	Benzilni alkohol	5	samo za razrjeđivanje aroma za aromatizirana pića do 100 ml/l i arome za sladolede do 200 ml/l	5
E1520	Propan-1,2-diol (propilen glikol)	25	Za namjenu razrjeđivanja aroma do 3 g	25

Napomena: Objašnjenja pojmova iz Tablice 2. nalaze se u Rječniku korištenih pojmova i kratica na kraju knjige.

ISTRAŽIVANJA KOJA SE ODNOSE NA ODREĐENE ADITIVE

Istraživanja unosa aditiva, osim ADI-ja ili prihvatljivoga dnevnoga unosa, uzimaju u obzir i najviše dopuštene tehnološke količine uporabe (NDTK) koje se ne smiju prekoračiti u proizvodnji hrane. Obično je količina dodavanja pojedinog aditiva puno niža od NDTK. NDTK znači da za pojedini aditiv postoji ograničenje, bilo da je povezano s prekoračenjem ADI ili bi povećano dodavanje pojedinog aditiva bilo suprotno osnovnim, općim zahtjevima i uvjetima koji su propisani za dodavanje aditiva u hranu.

Neki se aditivi mogu dodavati (quantum satis) određenoj hrani u količinama koje nisu određene ili numerički ograničene u propisima. Iako ne postoje propisima određene količine, ipak se ti aditivi ne smiju koristiti suprotno dobroj proizvođačkoj praksi više nego je to tehnološki nužno ili dodavati pojedinoj hrani, ako bismo takvim dodavanjem smanjili kvalitetu hrane.

Istraživanja kojima se utvrđuje dnevni unos aditiva temelje se na slojevitome (eng. Tier) pristupu. Tier 1 provodi se izračunom dnevnog unosa aditiva prema teoretskim podacima o dnevnom unosu hrane po određenome godištu populacije i najvećim propisima određenim količinama aditiva koji su dopušteni u svakoj pojedinoj hrani. Na taj se način istaknu pojedine vrste hrane i aditiva koji se teoretski smatraju sumnjivom, što se tiče prekoračenja ADI-ja, unosa pojedinog aditiva ili se krug istraživanja smanjuje na određene aditive ili hranu, ali i dijelove populacije po godinama starosti.

Tier 2 bazira istraživanja procjene unosa aditiva na nacionalnim podacima o dnevnom unosu pojedine vrste hrane po određenome godištu populacije i najvećim dopuštenim količinama aditiva koji su propisani za svaku pojedinu hranu. Pri tome, odabir aditiva i hrane rezultat je istraživanja Tier 1.

Tier je relativno dobra ocjena unosa aditiva, kojim se za određene vrste hrane koje su sumnjive u Tieru 2, temeljenome na nacionalnim podacima unosa hrane, analiziraju na stvarne količine aditiva u takvoj hrani i izračunava dnevni unos aditiva.

Takav način piramidalnog istraživanja dnevnog unosa aditiva nužan je zbog širine istraživanja, kao i cijene tog istraživanja. No, glavna je pretpostavka istovrsnost istraživanja, da bi rezultati bili valjani za svaku zemlju pojedinačno, kao i da bi se mogli uspoređivati upravo zbog istovjetnosti postupaka.

Prvo veliko detaljnije istraživanje o unosu aditiva u EU, u kojem je sudjelovalo 10 zemalja EU i Norveška, utvrdilo je da je unos najvećega broja aditiva ispod ADI-ja. Osnovna zamjerka istraživanju bila je nejednaka metodologija istraživanja, prikupljanja podataka, kao i dnevnog unosa za pojedine vrste hrane. Ipak, utvrđeno je da unos nekih aditiva treba biti pomnije ispitan, a odnosi se na konzervanse (na osnovi sumpora te benzoata i nitrita), emulgatore (polisorbate i steroil laktilate, sorbitan monolaureate, monooleate), tvari protiv zgrudnjavanja na osnovi aluminija, regulatore kiselosti na osnovi fosfora i sladilo acesulfam K (posebno za malu djecu). Upravo zbog nesigurnosti prikazanih rezultata, dogovoreno je da će ista studija biti ponovljena za tri godine, ali to se nije dogodilo.

Slično, ali ujednačeno i detaljno istraživanje, s više ciljanih skupina potrošača, obavljeno je u Japanu tijekom 2000. godine. Utvrđeno je da je unos većine aditiva niži od ADI-ja, osim nitrata čiji unos prelazi ADI. Utvrđeno je da izvor nitrata nisu dodani aditivi, nego povrće kao rezultat intenzivnog uzgoja.

Norveška znanstvena komisija za sigurnost hrane istraživala je unos sladila u napitcima u kojima je šećer zamijenjen i zaključila da je unos acesulfama K vrlo blizu ADI-ju u prehrani male djece, ne računajući unose iz drugih izvora. Kako su takva pića često konzervirana, za malu djecu do 4. godine unos konzervansa benzoata prelazi dopušteni ADI. To je važan podatak, jer u dnevni unos nisu računate konverzije benzilnih

derivata iz aroma koje se u tijelu metaboliziraju u benzojevu kiselinu, a ni unos benzojeve kiseline iz kozmetičkih proizvoda i sirupastih lijekova.

Znanstveni institut iz Bolonje „Cancer Research Centre of the European Foundation of Oncology and Environmental Sciences *B. Ramazzini*" objavio je studiju o sladilu aspartamu 2005. i 2006. godine, navodeći da je aspartam višepotencijalna kancerogena tvar koja prouzročuje maligne tumore kod životinja, leukemiju/limfome, posebno kod ženki štakora, rak mokraćnih putova, kao i perifernih živaca.

EFSA je odbacila isto istraživanje, argumentirano pobijajući protokol istraživanja, incidenciju pojave karcinoma, uz činjenice da su količine aspartama korištene u prehrani eksperimentalnih životinja prevelike. Pri tome su uzete u obzir činjenice iz studije Znanstvenog odbora za hranu DG SANCO-a o sigurnosti aspartama iz 2002. godine, u kojoj se tvrdi da ADI od 40 mg/kg tjelesne mase nije kod potrošača prekoračen, čak što više da kod potrošača koji unose veće količine namirnica u koje je dodan aspartam dnevni unos ne prelazi 10 mg/kg tjelesne mase. Europska fondacija „B.Ramazzini" u kasnijim izjavama nije se slagala s mišljenjem EFSA-e, smatrajući da su količine aspartama od 5000 mg, 2500 mg, 1000 mg, 500 mg, 20 mg, 4 mg i 0 mg po kg tjelesne mase štakora dnevno upravo one kojima se može usporediti dnevni unos kod čovjeka.

Druga studija, provedena u Finskoj, utvrdila je da je kod najvećega broja aditiva, uključujući i sladila, posebno kod dijabetičara adolescenata, ADI ispod utvrđenoga za pojedina sladila. Izdvojili su nitrite čiji dnevni unos kod djece doseže između 39-89% ADI-ja.

Najviše kontroverza izazvali su radovi koji su povezivali određene aditive (bojila i konzervanse) s promjenom ponašanja djece. Prvi radovi na tu temu objavljeni su 1978. godine, a kasniji 2004., 2005. i 2007. godine. McCannovo istraživanje podržao je i Znanstveni odbor FSA (Food Standards Agency) Velike Britanije, što je rezultiralo upitom Europske komisije i brzim očitovanjem EFSA-e, mišljenjem od 25.3.2008.

EFSA je objavila da se navedeno istraživanje, koje se odnosilo na utjecaj pojedinih bojila (E102, E104, E110, E124, E129, E122) i konzervans E211 na ponašanje djece od 3 godine i djece 8-9 godina, ne mogu uzeti kao konačan odgovor i to iz nekoliko razloga:

1. Ne odnosi se na cijelu populaciju, a pouzdani podaci o osjetljivosti na pojedina bojila nisu dobro razrađeni u studiji, tako da nije jasno prouzročuje li jedno bojilo ili više bojila (sinergistički) registrirane promjene na ponašanju djece. Klinički značaj promatranih učinaka također je nejasan, budući da nije poznato mogu li te male promjene u koncentraciji i aktivnosti ometati obavljanje školskih zadataka i ostale intelektualne funkcije.
2. Imajući u vidu značajne neodređenosti, kao što je nedostatak dosljednosti i relativno slabi učinak te nedostatak informacija o kliničkome značaju uočenih promjena u ponašanju, Odbor EFSA, Panel on Food Additives and Nutrient Sources added to Food, zaključuje da studija ne može biti osnova za promjenu ADI-ja ili, možda, zabrane dotičnih bojila ili natrij-benzoata.

McCann-ova studija obuhvatila je djecu (preko 300) za provođenje istraživanja, što pokazuje da su roditelji bili upoznati da, osim očekivanoga promatranja hiperaktivnosti, djeca neće biti izložena bilo kakvim drugim promjenama zdravlja. To je, na neki način, odbacivalo sumnje da pojedina azo bojila sigurno štetno djeluju na zdravlje, posebno djece. Bojila su dodavana u pojedine napitke, kako bi se na taj način tijekom dana bojila unijela u organizam.

No, tijekom studenoga 2009. godine EFSA mijenja ADI za žuta bojila Quinolline Yellow (E104) i Sunset Yellow (E110) te crveno Ponceau 4R (E124), ali ne za žuto bojilo Tartrazine (E104) i ostala crvena bojila E122, E129.

Cijelo istraživanje ili McCann-ova studija temelji se na prethodnim istraživanjima provedenim u drugoj polovici dvadesetog stoljeća, u kojima je izražena sumnja da bi se bojilo Tartrazine E102 moglo povezati s hiperaktivnošću kod djece.

„PRIRODNI ADITIVI“, TVARI IZ PRIRODE

Često se postavlja pitanje jesu li aditivi za čiju se proizvodnju koriste sirovine iz prirodnih izvora „sigurniji" od aditiva za čiju se proizvodnju koriste čisti sintetizirani kemijski spojevi. U osnovi, ta razlika ne postoji, jer su aditivi koji se nalaze u prirodnim sirovinama, kao i aditivi sintetizirani kemijskim putem podvrgnuti kontroliranome kemijskome postupku pri njihovome dobivanju. Svaki kemijski postupak, pa i kuhanje omiljenoga jela s prirodnim sirovinama, nosi sa sobom moguće onečišćenje ili nastajanje štetnih tvari za ljudsko zdravlje.

Tako je pri pripremanju hrane bogate ugljikohidratima moguće nastajanje akrilamida, kao rezultat interakcije prirodnih sastojaka hrane bogate asparaginom, esencijalnm aminokiselinama i nekim šećerima na visokim temperaturama (>120^{o}C). Nađene su visoke količine u prženim krumpirima, ali i proizvodima od žitarica. Nije u potpunosti jasan utjecaj akrilamida, ishodne sirovine za neke plastike, na zdravlje, a u tijeku su brojne studije koje pokušavaju otkriti moguće bolesti povezane s akrilamidom .

Tijekom pripreme mesnih proizvoda koji se dime pri nižim temperaturama nastaje benzopiren, koji može prouzročiti rak želuca, a 3-MCPD, koji također ima kancerogeno djelovanje, nastaje u termički obrađenoj hrani, prženome siru ili prženim žitaricama te umacima na bazi soje.

Sirovine iz prirode sadrže i prirodne tvari, koje u zavisnosti o unesenim količinama i učestalosti konzumacije, mogu štetno utjecati na zdravlje. Tako češnjak, smeđa gorušica i hren sadrže alil izocijanat, koji se povezuje s nastankom tumora, gorki bademi sadrže cijanide, koji su poznati otrovi, bosiljak, komorač, estragon sadrže estragole koji se povezuju s nastankom tumora, sladić sadrži glicirizinsku kiselinu koja utječe na povišeni krvni tlak i rad srca, sirove gljive sadrže hidrazine koji se povezuju s nastankom tumora, krumpir sadrži solanin, poznatu toksičnu tvar, špinat sadrži oksalnu kiselinu, koja prouzročuje kamence u bubregu, školjke mogu sadržavati saksitoksin, koji prouzročuje paralizu i smrt, dok neke biljke sadrže tanine i taninsku kiselinu koja se povezuje s nastankom raka grla i ustiju.

Većina današnjih aditiva proizvod su izdvajanja prirodnih sastojaka iz neke hrane ili sintetiziranja tih spojeva. Jaje sadrži izvrstan emulgator lecitin (E322), kora jabuke sadrži zgušnjivač pektin (E440), octena kiselina (E260) ukoncentrirana je iz octa, antioksidans askorbinska kiselina (E300) nalazi se u soku limuna, niz zgušnjivača dobiva se iz algi (E400–E404), drveća, biljaka, prirodna bojila nalaze se u mrkvi (E160a), grožđu (E163), cikli (E162), zelenome lišću (E140), dok je natrijev bikarbonat (E500) ili tvar za rahljenje tijesta sintetiziran iz anorganskih spojeva prije 210 godina, kao spoj koji zadržava ugljični dioksid i otpušta ga onda kada je to potrebno. Također, mnoge tvari protiv zgrudnjava su silikati prirodnoga podrijetla, kao talk E533, bentonit E558, silicijev dioksid E551, kalcijev silikat E552 i natrijev aluminosilikat E554.

Kada na hrani piše jasna oznaka „bez konzervansa“ isto se želi istaknuti kao „posebnost“ hrane, iako se time zavarava potrošač. Svaka hrana koja sadrži aditive u količini propisanoj za tu hranu zdravstveno je ispravna i ne razlikuje se od druge slične hrane bez dodanih konzervansa ili nekih drugih aditiva. Primjerice, kemijski spojevi vrlo slični benzojevoj kiselini (E210) mogu se naći u većim količinama u prirodi u voću sličnome malini (*Scandinavian Cloudberry*), dok se sorbinska kiselina (E200) može naći u nekim biljkama. Sumporni dioksid se kao takav koristio kao konzervans u vrijeme Homera (7. i 8. st. pr. Krista), a danas se njime obrađuju neke sirovine za proizvodnju hrane, jer njegovo antioksidatovno i konzervirajuće djelovanje čuva proizvod od promjena i kvarenja. Već tragovi

istih daju izjavi „bez konzervansa“ sumnju da proizvođač nije provjerio svoje sirovine.

Dimetildikarbonat E242 je konzervans koji se dodatkom u bezalkoholna pića ili druge takve napitke raspada na metanol i ugljični dioksid, prethodno sprječavajući enzime acetat kinazu i glutaminsku kiselinu dekarboksilazu. Time utječe na produženje trajnosti proizvoda. Analitički ga je gotovo nemoguće dokazati, a sve to može biti poticaj da proizvođač s određenom sigurnosti koristi natpis „bez konzervansa“, iako to ne bi smio. Riječi „bez konzervansa“ također mogu biti negativno upozorenje da je hrana nezaštićena i da je možda mikrobiološki kontaminirana. Otrovi koje proizvode plijesni i bakterije najjači su otrov koji se može naći u hrani, kao toksin botulin, *Clostridium botulinum* (neurotoksičan učinak) i sekundarni metaboliti plijesni - mikotoksini i posebno toksični aflatoksini i sl.

Pritisak javnosti da se aditivi označeni E brojevima izbace iz hrane, često ima svoju drugu, ne baš lijepu stranu, što se može ilustrirati na primjeru bojila. Određeni proizvođači hrane, želeći na svaki način postići učinak bojenja hrane i dati bojilu prefiks „prirodan“, smatraju da su definicijom aditiva spriječeni u zamjeni sintetskih organskih bojila „prirodnim“ inačicama. Za razliku od aditiva koji se svrstavaju u kategoriju bojila i imaju točno određene parametre zdravstvene ispravnosti, kao i parametre kvalitete, „prirodne“ inačice to nemaju pa su upravo zbog toga problematični u ocjeni zdravstvene ispravnosti i količini koja se može ili smije nalaziti u hrani.

Primjer je Spirulina, koju jedna tvrtka koristi kao plavu boju (bomboni). Spirulina je obični naziv za ekstrakt dobiven iz algi *Arthrospira platensis i Arthrospira maxima*. Kao takva, povezuje se s hranom posebnoga djelovanja, uz pripisivanje pozitivnih preventivnih i djelatnih učinaka na zdravlje. Osim te tvrtke, nisu poznati proizvodi, hrana, u kojoj se Spirulina koristi za dobivanje tražene boje, ali je industrija sladoleda posebno zainteresirana. Pigmenti i druge tvari iz Spiruline koje daju boju hrani su: chlorophyll-a, xanthophyll, beta-carotene, echinenone, myxoxanthophyll, zeaxanthin, canthaxanthin, diatoxanthin, 3’-hydroxyechinenone, beta-cryptoxanthin, oscillaxanthin, phycobiliproteins, c-phycocyanin allophycocyanin. Neki od njih, kao čiste tvari, svrstane su u kategoriju bojila prema Pravilniku o prehrambenim aditivima.

Prema uputama koje su priložene kod proizvoda koji sadrže čistu Spirulinu u tabletama ili kapsulama što se nalaze na tržištu, ograničava se dnevni unos na jednu tabletu dnevno, a nakon određenoga vremena količina se povećava do 6 tableta dnevno. Ne pretpostavljajući konačno mišljenje o uporabi Spiruline za bojenje hrane, nije poznato nekoliko važnih činjenica, kao npr. količina čiste Spiruline koja će se dodavati u proizvod, da bi proizvod dobio traženu nijansu boje i mogući pozitivan, ali i negativan učinak te količine na zdravlje.

Pored toga, prirodna bojila koja se svrstavaju u prehrambene aditive, kao i drugi izvori prirodnih pigmenata (kao Spirulina), koji se, po definiciji, ne svrstavaju u bojila, imaju osnovnu zamjerku u stabilnosti u složenome prehrambenome proizvodu. Kemijska reaktivnost ili lipofilna priroda prirodnih pigmenata traži dodatne obrade hrane ili samih pigmenata, kao što je emulgiranje, uklanjanje kisika iz proizvoda, zaštitu od propadanja pigmenata te zaštitu od mijenjanja boje u smeđu. Isto poskupljuje konačan proizvod, ali i mijenja samu prirodu drugih važnih sastojaka hrane.

Izvori prirodnih bojila su skupi pa se sve češće uporabom određenim mikroorganizama sintetiziraju bojila koja su po sastavu skoro u potpunosti slična aditivima, prirodnim bojilima. Takav je slučaj i s antocijanima (E163), čiji je najčešći izvor lupina crnoga grožđa, bobičasto voće, crveni korijen te neke vrste povrća i cvijeća, ali, zbog nesigurnosti izvora, patentiraju se novi tehnološki postupci dobivanja antocijana fermentacijom (firma ChromaDex). Postupkom fermentacije mogu se dobiti antocijani, leukoantocijani i antocijanidini, kao smjesa i pojedinačno. Upravo je njihovo razdvajanje prednost pri kre-

iranju boje hrane, jer uz malu promjenu pH, mijenja se i nijansa crvene boje, što predstavlja prednost nad antocijanima iz prirodnih sirovina. Tako dobiveni aditivi nemaju još ocjenu zdravstvene ispravnosti povezanu s tehnološkim postupkom pripreme.

Međutim, u novoj Uredbi (EC) No 1333/2008 predviđa se da kada je aditiv već uvršten na liste aditiva, a nastane značajna promjena u načinu proizvodnje istog ili u korištenju ulaznih sirovinama ili dođe do primjene nanotehnologije, aditiv se smatra različitim aditivom i potrebno je novo uvrštavanje na liste ili promjena u specifikacijama prije njegovoga stavljanja na tržište.

Antocijani, kao najvažniji predstavnici prirodnih bojila crvene nijanse, nestabilni su između pH 3-4.5 pa se umjesto njih ili zajedno s njima za postizanje stabilne boje iznad pH 3 koriste prirodna bojila betacijani i betaini (E162), koji se dobivaju iz cikle.

Betaini se mogu stabilizirati dodatkom vitamina C (antioksidans) i dodavati u hranu s visokim sadržajem vitamina C, ali u tim slučajevima antocijani koji se nalaze u hrani postaju nestabilni. Ipak, betaini imaju nekoliko slabih točaka, kao aromu koju je teško ukloniti, moguću mikrobiološku kontaminaciju koja se teško uklanja jer se ne smiju, zbog očuvanja boje, primjenjivati sterilizacijski postupci nakon ekstrakcije iz cikle. Zbog toga se traže alternativni izvori i zamjene za ciklu te su patentirani načini ekstrakcije iz kaktusa, ali, za sada, nisu komercijalno prihvatljivi.

Bojila koja uvjetno možemo zvati prirodnim i nalaze se na listi prehrambenih aditiva i daju žute nijanse su anato, beta karoten, lutein, mješavina karotenoida, riboflavin i kurkumin, a promjenama koncentracija mogu dati žutu do narančastu boju. Istraživanja dobivanja žutih bojila iz drugih izvora proširuju se i na neke kaktuse i nus produkte kod dobivanja jabukovače, a takav žuti pigment naziva se POP (phloridizine oxidation product). Pročišćen daje žutu boju kod pH manjeg od 5, a narančastu kod pH 6. Osim navedene Spiruline, plavu boju mogu dati i određeni antocijani iz različitih izvora u pH području 5.5-8.

Različita istraživanja provedena su u Francuskoj na plavozelenim pigmentima mikroalgi odgovornih za zelenu boju oštriga koje ih jedu. Aktivna tvar naziva se marenin iz alge *Haslea osteraria,* koja, osim posebne otpornosti nijanse boje na različite uvjete u području pH 6–8, ima i antioksidativna svojstva, primjerena prirodnim antioksidansima u hrani.

Nova definicija bojila u Uredbi (EC) No 1333/2008 kaže da su „bojila" tvari koje daju, pojačavaju ili obnavljaju boju u hrani, a obuhvaćaju, osim sintetiziranih bojila, i prirodne sastojke hrane i prirodne izvore, koji se obično ne uzimaju kao hrana i koji se obično ne koriste kao tipični sastojci hrane. Pripravci dobiveni iz hrane i drugih sirovina iz prirodnih izvora dobivaju se fizičkom i/ili kemijskom ekstrakcijom sa selektivnim izlučivanjem pigmenata za bojenje, koji je dominantan u odnosu na prehrambene ili aromatske sastojke.

Prema citiranoj definiciji za bojila, može se pretpostaviti da će prirodni nedovoljno pročišćeni proizvodi, koji nisu u potpunosti sukladni definiciji aditiva, ali služe za bojenje, biti u tu svrhu korišteni. Prema navedenome, bojilom bi se zvao i npr. ekstrakt ploda bazge pa bi pri deklariranju takvoga sastojka bilo naznačeno: tvar za bojenje: ekstrakt ploda bazge. Ekstrakt bobica bazge vjerno bi zamijenio druge vrste antocijana koji su prirodno vezani za borovnicu i uz dodatak arome borovnice (makar i prirodne), senzorski bi proizvod odgovarao očekivanju potrošača koji voli borovnicu.

UMJESTO ZAKLJUČKA

Procjena rizika za postojeće aditive, promjene područja uporabe aditiva, kao i proširenje liste novim aditivima, posljedica su stalnoga praćenja i novih kretanja u području aditiva. Tako je osnovna direktiva EU već zamijenjena Uredbom 1333/2008,

dok se promjene ostalih temeljnih propisa dopunjuju i mijenjaju tijekom vremena.

U nacrtu materijala koji se dostavlja na raspravu znanstvenim odborima za aditive agencija za hranu pojedinih zemalja članica, ali i kandidatkinja, pripremaju se i neke promjene direktive, koje se odnose na aditive koji se ne svrstavaju u područje bojila i sladila. U čemu se sastoje nove dopune:

1. Zgušnjivači koji stabiliziraju proizvod, kao što su agar E406, karagenan E407, brašno sjemenke rogača E410, guar guma E412, ksanatan guma E415, pektini E440, celuloza E460, CMC E466, oksidirani škrob E1404, škrob monofosfat E1410, diškrob fosfat E1412, fosfatirani diškrob fosfat E1413, acetilirani diškrob fosfat E1414, acetilirani škrob E1420, acetilirani diškrob adipat E1422, hidroksi propil škrob E1440, hidroksi propil diškrob fosfat E1451, natrijev oktenil sukcinat škrob E1450, acetilirani oksidirani škrob E1451 i emulgator mono i digliceridi masnih kiselina E471, nalaze se u grupi aditiva kod kojih preporučeni dnevni unos (ADI) nije određen. Do sada nije postojalo dopuštenje njihove uporabe kod nearomatiziranih fermentiranih kremoznih proizvoda i zamjena za mliječne proizvode sa sadržajem masnoća manjom od 20%, u svrhu stabilizacije i ujednačavanja emulzije. Predloženo je da se njihova namjena, dodavanje proizvodima dopusti i za te svrhe.
2. Natrijeva i kalijeva sol mliječne kiseline (E325 i E326), kalijev acetat (E261), natrijev acetat (E261) i natrijev hidrogen acetat (E262) ii, inače su prisutni kao prirodni sastojci u nekim hranama u malim količinama i nalaze se u grupi aditiva u kojima ADI nije određen. Predlaže se njihova uporaba u konfekcioniranom svježem mljevenome mesu, kao kontrola rasta mikroorganizama, općenito s naglaskom na patogene mikroorganizme, kao što je *Listeria* spp., *E.coli* O157.
3. Sorbinska kiselina (E200) i njezine soli (E202, E203), kao i benzojeva kiselina (E210) i njezine soli (E211,E212, E213), koriste se u proizvodima koji su slični proizvodima od riblje ikre ili, preciznije, zamjenama za kavijar. Kako je ADI za sorbate 25 mg/kg/tjelesne mase dnevno, a za benzoate 5 mg/kg/tjelesne mase dnevno, smatra se da dopuštenje produženja konzerviranja takvih proizvoda, zbog male konzumne količine, neće utjecati na povećanje dnevnog unosa navedenih konzervansa. Iz istih razloga smatra se nepotrebnim bojazan o utjecaju na zdravlje potrošača.
4. Također se predlaže da se isti konzervansi dopuste i za pivo u bačvama s više od 0,5% šećera s ili bez voćnoga soka. Kako su takve bačve nakon otvaranja povezane sa slavinom za natakanje i stoje tako određeno vrijeme dok se ne potroši sadržaj, otvara se mogućnost zagađenja. Predlaže se konzerviranje, jer, procjenom rizika u „najgoremu scenariju", unesena bi količina bila ispod ADI-ja.
5. Predlaže se uporaba prethodno navedenih konzervansa kao zamjena za tretiranje citrus plodova pesticidima imazalilom i tiabendazolom, u svrhu zaštite protiv plijesni. Nanošenje na koru citrusa bilo bi preko dopuštenih voskova (E901, E902, E903 i E904) koji služe za zaštitu od isušivanja. Takva se primjena ne smatra rizikom za povećanje unosa određenih konzervansa.
6. Nastavljajući se na prethodno, predlaže se uporaba sorbata i benzoata u smjese vitamina A i D koji se koriste kao dodaci prehrani u praškastome stanju, jer je smjesa higroskopna i sadrži određenu količinu vezane vode uz škrob i šećere pa je nužno zaštititi proizvod od kvarenja.
7. Uporaba konzervansa na osnovi sumpornoga dioksida i sulfita (E220, E221, E222, E223, E224, E226, E227 i E228) ima pozitivnu ulogu u primjeni, kao aditiva protiv kvarenja, djelovanja mikroorganizama, posebno kvasaca i plijesni, i kao antioksidans, jer priječi enzimsku djelatnost u mi-

jenjaju boje voća i povrća tijekom stajanja na zraku. Ipak, ti aditivi u određenim, relativno malim količinama, izazivaju alergije. Koristeći pozitivno djelovanje sumpornoga dioksida i sulfita, predlaže se proširenje njegove uporabe i na konzerviranje svježih borovnica u transportu brodovima u prijevozu preko oceana. Posebno se želi isključiti rast plijesni, koje, zbog dužine putovanja, ne uvijek stabilnih uvjeta u međunarodnome transportu, mogu utjecati na bitno smanjenje kvalitete proizvoda i gubitke. Takav način proširenja nužan je kao osnova za međunarodno priznanje i dopuštenje za uporabu sumpornoga dioksida i sulfita.

8. ADI za spojeve na bazi sumpora, koji služe za konzerviranje i antiksidativno djelovanje, iznosi 0,7 mg/kg tjelesne mase po danu, utvrđeno 1993. od SCF (Znanstvenoga povjerenstva za hranu Europske komisije). Tada se očekivalo da će uporaba te grupe aditiva biti ograničena i s tendencijom smanjivanja, zbog alergijskoga djelovanja, posebno astmatične reakcije. Ipak, prihvaćen je novi prijedlog da se obavlja fumigacija kore izvornoga cimeta (*Cinnamomum ceylanicum*), a ne kasije (*Cinnamomum cassia Blume*), u svrhu zaštite od insekata i mikrobiološke kontaminacije u tropskim uvjetima s visokom vlagom.
9. Nizin je aditiv iz grupe konzervansa koji je po načinu dobivanja i djelovanja blizak antibioticima. Prema mišljenju EFSA-e, koja je potvrdila utvrđeni ADI 2006. od 0,13 mg/kg tjelesne mase po danu za nizin, koji ne stvara otpornost na antibiotike, niti postoji međudjelovanje s terapeutskim antibioticima. Isto se objašnjava drugačijim mehanizmom djelovanja tih različitih antibiotskih grupa. Prema navedenom, ostaje odluka uporabe nizina kod tekućih pasteriziranih jaja u količini od 6,25 mg/l, kao nužnost zbog mogućega preživljavanja spora bakterije *Bacillus cereusa* pri procesu pasterizacije.
10. Dimetil dikarbonat E242 ili kraće, DMDC dopušten je za uporabu u bezalkoholnim pićima, bezalkoholnim vinima i tekućim koncentratima čaja. ADI se ne može utvrditi, jer se DMDC vrlo brzo nakon uporabe raspada na ugljični dioksid i metanol. Godine 2001. podnesen je zahtjev SCF-u da se DMDC koristi u vinu, umjesto sumpornoga dioksida. Osim nastanka metanola pri uporabi DMDC u vinu, stvarali su se i drugi spojevi, kao alkilkarbamat, istim mehanizmom kao i kod bezalkoholnih pića. SCF je ocijenio da i pri ozbiljnome konzumiranju vina ne bi postojala opasnost od djelovanja metanola i alkilkarbamata. Zahtjev za uporabu DMDC odnosio se na prevenciju fermentacije u zatvorenim nesterilnim bocama i kao zamjena za sumporni dioksid i sulfite u pićima, kao što je jabukovača, kruškovača i voćna vina, vina sa smanjenom količinom alkohola, pića na bazi vina i slična pića. U tome smislu prijedlog je podržan.
11. EFSA je predložila da se ekstrakt ružmarina (*Rosmarinus officinalis L.*), zbog svog antioksidativnoga djelovanja, može koristiti kao aditiv u hrani i bit će mu dodijeljen **broj E392**. Količine su različite za vrste hrane, a kreću se 30–1000 mg/kg hrane.
12. U sportskim pićima na bazi sirutke dopušta se veća uporaba fosfata i polifosfata (E338, E339, E340, E341, E343, E450 i E451) i to u količini do 4 g/kg izraženo kao P_2O_5.
13. Pčelinji vosak E901 dopušta se za uporabu u vaflima u koje se stavlja sladoled, u svrhu smanjivanja vlaženja samih vafli, zadržavanja hrskavosti i produžavanja roka trajanja. Prema tome, pčelinji vosak postaje tvar za poliranje kod vafel proizvoda.
14. Također, pčelinji vosak E901 postaje i nosač za arome kod bezalkoholnih aromatiziranih pića.
15. Trietil acetat (E1505) do sada se koristio kao nosač aroma i aditiv kod sušenoga bjelanca jaja. Sada se predlaže da se koristi kao tvar za poliranje tableta, dodataka prehrani. Utvrđeni ADI je 20 mg/kg tjelesne mase i, u najgore

postavljenome modelu, njegov dnevni unos preko takvih proizvoda iznosio bi 0.25% ADI.

16. Predložen je i novi aditiv, polivinil alkohol (PVA) te mu je dan **broj E1203**. Tehnološka uporaba je stvaranje zaštitnoga filma za proizvode iz kategorije dodataka prehrani u obliku kapsula i tableta. EFSA smatra da je količina PVA koja se unosi u organizam vrlo mala, dok mu je i apsorpcija tijekom konzumacije zanemariva.

17. Nekoliko gradacija polietilen glikola (PEG 400, PEG 3000, PEG 3350, PEG 4000, PEG 6000 i PEG 8000) dobili su kao novi aditivi jedinstven **broj E1521.** Osnovna namjena im je stvaranje zaštitnoga filma kod tableta i kapsula koje nose dodatke prehrani. Isti su spojevi korišteni u farmaceutskoj industriji, od koje je i uzeta procjena rizika za njih. PEG 6000 veća sada se koristi kao nosač za sladila i pri izradi materijala koji dolazi u kontakt s hranom. Grupa navedenih PEG-ova imat će jedinstveni TDI.

18. Predlaže se i novi aditiv iz grupe tvari za želiranje i zgušnjivača i to Kasija guma (*Cassia gum*) i dobiva **broj E427**. Za sada nije određen ADI za kasija gumu, ali se zna da će tijekom probave biti razgrađena na sastojke koji će ući u uobičajeni metabolitički ciklus. Također, njen tehnološki značaj bit će izražen kao potpora, sinergističko djelovanje, uz druge zgušnjivače.

19. Novo sladilo neotam **E 961** može se koristit i kao pojačivač okusa, s utvrđenim ADI-jem od 2 mg/kg tjelesne mase dnevno.

20. L cisteinu (E920) je dopuštena uporaba u biskvitima za djecu, jer ti biskviti imaju posebnu konzistenciju za grickanje, određenu količinu masnoće i šećera, što stvara poteškoće pri oblikovanju i pečenju proizvoda. Uloga L-cisteina je poboljšanje teksture konačnoga proizvoda.

21. EFSA je razmatrala uporabu enzimskoga preparata na osnovi trombina s fibrinogenom proizvedenim od goveda i svinja kao prehrambeni aditiv. Osnovna uloga navedenoga je dodavanje u meso u malim komadima, gdje trombin pretvara fibrinogen u fibrin, koja, u interakciji s kolagenom, spaja manje komade mesa u veći oblikovani komad. U nekim slučajevima takav postupak može dovesti u zabludu potrošača o pravoj prirodi hrane koju kupuje, što je suprotno osnovnim načelima uporabe aditiva pa se ograničava taj postupak ako se proizvodi prodaju izravno potrošaču, uz obvezu da se potrošač obavijesti o pravoj prirodi hrane. Goveđi i/ili svinjski trombin autorizirat će se kao prehrambeni aditiv u uporabi zajedno s fibrinogenom kao dodatkom, sastojkom mesnoga pripravka ili proizvoda. Goveđi i/ili svinjski trombin, kada se utvrdi popis prehrambenih enzima, bit će preneseni s područja aditiva na taj popis.

LITERATURA

Anderson F.L.;T. Husoy (2007): Impact on health when sugar is repleaced with intense sweeteners in soft drinks, “soft“ and nectar, Report 1:2007, Norway, Vitenskapskomiteen for mattrygghet, 10-11

Bateman B at all (2004):The effect of double blind, placebo controlled, artificial food colourings and benzoate preservative challange on hyperactivity in general population sample of preschool children, Archives of Disease in Childhood, 89, 506-511.

Bierman W.C.;T.C. Furukawa (1978): Food additives and hyperkinesis: Are there nuts among the berries, Pediatrics ,vol 61, 932-934

Commission of the european communities (2001): Report from the commission

Deshpande, S.S. (2002): Handbook of Food Toxicology. Marcel Dekker, Inc., New York - Basel

EFSA, Opinion of the Scinetific Panel on Food Additives, Flavournigs, Processing Aids and Materials in contact with food

on a request from the Commission related to a new long term carcinogenicity study on aspartame , qn EFSA-Q-2005-122 , The EFSA Jurnal, Parma , 2006,356,1-44

European Commission (DG SANCO) (2002): Scientific Committee on Food, Opinion of te Scientific Committee on Food: Update on the Safety of Aspartame , SCF/CS/ADD/EDULL/222/final , 1-24

European parlament and council (1989): Directive (89/107/EEC) on the approximation of the laws of the Member States concerning food additives authorized for use in foodstuffs intended for human consumption of 21 December 1988, OJ L 40, 27.

European parlament and council (1994) : Directive (94/35/EC) on sweeteners for use in foodstuffs of 30 June 1994, OJ L237, 18.

European parlament and council (1994): Directive (94/36/EC) on colours for use in foodstuffs of 30 June 1994, OJ L237, 13.

European parlament and council (1995): Directive (95/2/EC) on food additives other than colours and sweeteners of 20 February 1995, OJ L61, 53.

European parlament and council (1989): Directive (89/107/EEC) on the approximation of the laws of the Member States concerning food additives authorized foruse in foodstuffs intended for human consumption of 21 December 1988, OJ L 40, 27.

FAO/WHO (2008): Summary of Evaluations Performed by the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives (JECFA 1956-2007), http://jecfa.ilsi.org/search.cfm,

FAO/WHO (2008): Summary report of the sixty-fourth meeting of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives (JECFA)

Gertz C.; S. Klostermann (2002): Analysis of acrylamide and mechanisms of its formation in deep-fried products. European Journal of Lipid Science and Technology; 104(11):762–771.

Hansen,S. (1979): Condition for Use of Food Additives Based on a Budget for an Acceptable Daily Intake, Journal of Food Protection 42 (5) , 429-434 .

Karen Lau at all (2005): Synergistic Interactions Between Commonly Used Food Additives in a Development Neurotoxicity Test , Toxicological Science, Oxford Journals, 1-21.

Maitani T. (2004): Evaluation of Exposure to Chemical Substances through Foods – Exposure to Pesticides, Heavy Metals, Dioxins, Acrylamide and Food Additives in Japan , Journal of Health Science, 50(3), 205-209

McCann D. at all (2007): Food additives and hyperactive behaviour in 3-year-old and 8/9-year old children in the community: a randomised, double-blinded, placebo controlled trial, Lancet, 370, 1560-1567 .

Ministarstvo zdravstva i socijalne skrbi (2008): Pravilnik o prehrambenim aditivima, NN 81/08, 126. * u promjeni, novo izdanje 2010 godine.

on Dietary Food Additives Intake in the EU, COM(2001)542 final; 1-27

Opinion of the Panel on Food Additives, Flavourings,Processing Aids and Materials in Contact with Food , EFSA, Parma, Italia The EFSA Journal, 674, 2-3

Pentilla P.l (1996): Estimation of food additives intake, Nordic approach , Food additives and contaminants, vol.13/4, 421-426

Rydberg P.; S. Eriksson; E. Tareke et all (2003): Investigations of factors that influence the acrylamide content of heated foodstuffs. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 51(24), 7012–7018

SCIENTIFIC OPINION (2008): Use of lycopene as a food colour, Scientific

SCIENTIFIC OPINION (2009): Scientific Opinion on the re-evaluation Tartrazine (E 102) EFSA Panel on Food Additives and Nutrient Sources added to Food (ANS) (EFSA), EFSA Journal , 7(11):1331

SCIENTIFIC OPINION (2009): Scientific Opinion on the re-evaluation of Allura Red AC (E 129) as a food additive, EFSA Panel on Food Additives and Nutrient Sources added to Food (ANS) (EFSA), The EFSA Journal; 7(11):1327

SCIENTIFIC OPINION (2009): Scientific Opinion on the re-evaluation of Sunset Yellow FCF (E 110) as a food additive, EFSA Panel on Food Additives and Nutrient Sources added to Food (ANS) (EFSA), EFSA Journal 7(11):1330

SCIENTIFIC OPINION (2009): Scientific Opinion on the re-evaluation of Quinoline Yellow (E 104) as a food additive, EFSA Panel on Food Additives and Nutrient Sources added to Food (ANS) (EFSA), EFSA Journal; 7(11):1329

SCIENTIFIC OPINION (2009): Scientific Opinion on the re-evaluation of Azorubine/Carmoisine (E 122) as a food additive, EFSA Panel on Food Additives and Nutrient Sources added to Food (ANS) (EFSA), EFSA Journal; 7(11):1332

SCIENTIFIC OPINION (2009): Scientific Opinion on the re-evaluation of Ponceau 4R (E 124) as a food additive, EFSA Panel on Food Additives and Nutrient Sources added to Food (ANS) (EFSA), EFSA Journal; 7(11):1328

Soffritti M.; F. Belpoggi (2005): Long-term carcinogenicity bioassay to evaluate the potential biological effects, in particular carcinogenic, of aspartame administered in feed to Sprague-Dawley rats. (Protocol No.: BT 6008), Unpublished report of the European Foundation of Oncology and Environmental Sciences "B. Ramazzini", Bologna

TECHNICAL REPORT OF EFSA (2009): Table of Public Comments on the EFSA Draft Nanotechnology Opinion Prepared by EFSA, (Question No EFSA-Q-2007-00228), 236, 1-48 .

World Health Organization - Geneva, Enviromental Health Criteria (1987), WHO Principles for the safety assessment of food additives and contaminants in food No.70, 64

KRIVOTVORENJE HRANE S ADITIVIMA, ZAMJENSKIM SIROVINAMA I NEDOPUŠTENIM TVARIMA

Krivotvorenje je, s obzirom na zaradu, danas četvrta djelatnost u svijetu, nakon prodaje oružja, narkotika i prostitucije. Čak pet do sedam posto godišnjega prometa na tržištu, prema procjenama, odnesu krivotvoreni proizvodi. Na taj se način u EU na godinu izgubi više stotina tisuća radnih mjesta.

Krivotvorenje prouzročuje štetu cijelom nizu sudionika, od proizvodnje originala do prodaje. Originalni proizvođač gubitak osjeća na četiri razine: prva je neposredni gubitak prodaje, kad, umjesto originala, kupac kupi krivotvorinu pa je i novac dao krivotvoritelju (materijalna šteta). Druga je posredni gubitak prodaje. Naime, originalni proizvođač gubi ugled zbog nezadovoljstva kupaca (nematerijalna šteta). Treća je dugotrajni gubitak, vidljiv u gubitku tržišta, što utječe na investicije, marketing i, konačno, na plaće (materijalna i nematerijalna šteta). Četvrta razina ugroženosti, zanemarujući materijalne aspekte, odnosi se na zdravlje ljudi, zbog konzumacije hrane, čiji je očekivani prehrambeni profil promijenjen krivotvorenjem, pa je unošenje prehrambeno potrebnih sastojaka smanjeno a da potrošač nije upoznat s time.

Što je krivotvorenje ? *Krivotvorenje, falsificiranje ili patvorenje (lokalizam) je proizvodnja ili stvaranje materijalnih i nematerijalnih stvari ili glasina koje su u najvećoj mjeri ili djelomično slične ili potpuno različite od originala ili istine, a prikazuju se kao originali koji potječu iz poznatog izvora ili lažno asociraju na to.*

Krivotvorenje, falsificiranje hrane, uklapa se u navedenu definiciju, a može se podijeliti na:

1. krivotvorenje sastava određene hrane sa sirovinama koje potječu od iste biljne ili životinjske vrste, ali ne kako je deklarirano ili kako se očekuje za naznačeni proizvod,
2. krivotvorenje sastava određene hrane sa sirovinama koje potječu od drugih biljnih ili životinjskih vrsta,
3. krivotvorenje zemlje podrijetla, tehnologije proizvodnje i zaštićenoga naziva,
4. krivotvorenje sastava određene hrane, zamjenjujući originalne sirovine aditivima, dajući privid da se radi o naznačenome proizvodu,
5. krivotvorenje sastava i oblikovanje proizvoda, uz dodatak nedopuštenih i po ljudsko zdravlje štetnih tvari

Pojam **prehrambeni profil hrane** izravno je proporcionalan kakvoći hrane, izražava se na količinu mase/volumena (100 g ili 100 ml) ili na energetskoj osnovi (100 kcal ili 100 kJ) ili na određenu količinu zapakirane hrane, čija masa ili volumen predstavlju jedan obrok.

Prehrambeni je profil povezan s mogućnošću stavljana prehrambenih ili zdravstvenih tvrdnji na hranu, ali predstavlja i osnovu za provođenje pravilne prehrane. Svaka hrana može imati prehrambene tablice ili istaknute vrijednosti pojedinih nutrijenata u sklopu preporučenoga dnevnoga unosa pojedinih nutrijenata (Guideline Daily Amount-GDA). Prehrambeni profil hrane se, prema tim vrijednostima, ocjenjuje ili služi za usklađivanje dnevnog unosa. Hrana koja ima dobro izbalansirane sastojke bjelančevina, ugljikohidrata (kao i vrste šećera), masti (kao i vrste masnoća) te natrija (soli), smatra se, u užem smislu, hranom pogodnom za provođenje pravilne prehrane. To ne znači da hrana koja je bogata mastima, šećerima ili soli, čiji je prehrambeni profil manje prihvatljiv, nije za konzumaciju, nego znači da se konzumacija takve hrane treba uskladiti s ostalim unosom potrebnih nutrijenata. Krivotvorenje hrane izravno utječe na prehrambeni profil hrane, mijenja ga na lošije, a potrošaču smanjuje mogućnost provođenja pravilne prehrane, posebno kada su prehrambeno vrijedni sastojci zamijenjeni manje vrijednim ili prehrambeno bezvrijednim i opasnim sastojcima. S toga gledišta, to postaje i zdravstveni problem, a kod nekih krivotvorenja nedopuštenim tvarima takva hrana sama po sebi je zdravstveno neispravna.

POVIJESNI PRIKAZ

STANJE DANAS

Da bi se uopće razumio pojam krivotvorenja hrane u povijesnome kontekstu, potrebno je približiti današnje stanje i današnji način razmišljanja, zakonodavstva i postupaka.

Gotovo je teško proglasiti krivotvorinom hranu za koju ne postoje standardi kakvoće ili propisani minimalni zahtjevi sastava ili se ti standardi kakvoće razlikuju od zemlje do zemlje.

Isto isključuje vanjska obilježja određenoga branda ili robne marke koji se mogu preslikati i kopirati pa se samim time takav proizvod proglašava krivotvorinom ili zavaravanjem potrošača u pogledu prave prirode hrane. Kod takve hrane često nije moguće niti detaljnim analitičkim pregledom sastava i usporedbe s originalom utvrditi krivotvorenje i pokrenuti parnički postupak. Kao primjer može se navesti u našim krajevima i šire poznata robna marka, dodatak jelima koji je višekratno kopiran, i što se tiče ambalaže i što se tiče sastava, s promjenjivim uspjehom dokazivanja krivotvorenja.

Zakonodavstvo Europske unije koje je preuzela i Hrvatska samo u nekim kategorijama hrane ima usaglašene minimalne zahtjeve za sastav ili kakvoću. Tako će i Šveđani i Španjolci, Nijemci, kao i ostale članice EU, uključujući i Hrvate, jasno znati što se podrazumijeva pod voćnim sokom, nektarom, džemom ili, recimo, čokoladom, dok će svatko imati svoje viđenje što je to hrenovka, kečap ili osvježavajuće bezalkohol-

no piće s voćnim sokom. Isto je i za dodatke jelima, proizvode slične čokoladi, kekse i sl.

Kategorije hrane unutar EU nisu jasno definirane minimalnim uvjetima sastava koji bi jamčio potrošaču da određena vrsta hrane svojim nazivom kategorije podrazumijeva i utvrđene minimalne zahtjeve za sastav ili kakvoću. Osnovni razlog ili dovoljno dobar izgovor je kompetencija na tržištu. To se objašnjava izgovorom da bi se utvrđivanjem točno određenih zahtjeva za sastav proizvoda, minimalnu kakvoću, spriječila kreativnost, raznolikost unutar utvrđene kategorije proizvoda, čime i konkurentnost na tržištu. Drugim riječima, isto se predstavlja kao uniformnost koja ne bi nudila raznolikost potrošaču, čime bi isti bio uskraćen u većem izboru okusa, izgleda, novih proizvoda. Nadalje, to bi, prema mišljenu zakonodavaca u EC, poticalo dominaciju jakih kompanija koje bi istim proizvodima, ali, velikim maržama na tržištu, uništili konkurenciju s malom proizvodnjom. Danas se već može reći da ta izlika nije točna, jer se primjerom svježega sira mogu naći proizvodi i velikih i malih proizvođača sa sličnom cijenom i kakvoćom za proizvod s istom količinom mliječne masti u suhoj tvari. Osnovni razlog može se tražiti u interesu da minimalni sastavi, time i određivanje granice kakvoće, ne budu utvrđeni, jer isto otvara mogućnost kreiranja kvalitetnih, ali puno češće manje kvalitetnih proizvoda kroz smanjivanje količine visokovrijednih sirovina ili zamjenom za manje vrijedne sirovine. Time se postiže veća zarada nauštrb kakvoće i, u konačnici, zdravlja potrošača.

Zakonom o hrani jasno se određuje: „Subjektima u poslovanju s hranom dopušteno je proizvoditi i stavljati na tržište hranu propisane kakvoće, kao i hranu za koju nisu propisani zahtjevi kakvoće, ako ona odgovara propisanim zahtjevima zdravstvene ispravnosti i označavanja hrane". Dakle, ako ne postoji propisana kakvoća, tada je zdravstvena ispravnost i označavanje hrane osnova procjene i sigurnosti i kakvoće hrane. U pogledu zdravstvene ispravnosti i zakonom propisanih parametara za štetne tvari koje se ne bi trebale nalaziti u hrani ili ne više od dopuštenih količina, postavlja se, ipak, jasno pitanje: nije li loša kakvoća hrane, sastav, važan čimbenik koji se reflektira na zdravlje potrošača više i jače nego štetne tvari koje se mogu naći u hrani? Konzumiranje hrane s povećanom količinom zasićenih masnoća u hrani, većom količinom saharoze ili soli, kao i stavljanjem manje vrijednih bjelančevina, pogoršava se zdravlje potrošača više nego sporadično nađene klasične štetne tvari, kao pesticidi, mikotoksini i sl. Ako ne postoje standardi minimalne kakvoće, teško je očekivati da će ispravno deklariranje riješiti problem kakvoće ili, u drugim slučajevima, krivotvorenja hrane.

RANA POVIJEST

Već je egipatsko zakonodavstvo imalo odredbu za zaštitu ili čuvanje mesa od kvarenja. Prije 2000 godina Indija je imala uredbu kojom su za masnoću i masti bili propisani uvjeti čuvanja da se ne bi pokvarile. U Starome zavjetu zabranjuje se konzumacija mesa stoke koja nije zaklana kod mesara. Uređene su bile mjere i određivanje mase. Odredbe o hrani nađene su i u kineskim, hindu, grčkim i rimskim zapisima. U Ateni se spominje inspekcija koja je kontrolirala pivo „da se uvjeri u čistoću i ispravnost piva". Rimljani su provodili kontrolu dobavljača hrane na razini države i, koliko se može zaključiti iz zapisa, štitili potrošača od krivotvorenja i loše kakvoće hrane. Tako Cato u svojim zapisima „O poljoprivredi" spominje metodu kojom se dokazuje razrjeđivanje vina.

U dokumentima iz 1. stoljeća navode se načini otkrivanja krivotvorenja maslinovog ulja s uljima iz drugih izvora, kao i vina koje se krivotvore dodavanjem ili dobivanjem iz drugoga voća osim grožđa.

Arapski fizičar i kemičar Al Chazini poklanjao je pozornost kontroli hrane i kontroli mase, koja je bila problem kod varanja kupaca.

Kako zapisi kažu, kruh, riba, mlijeko, vino i pivo bili su krivotvoreni bilo dodavanjem drugih sastojaka, najčešće vode, za-

mjenom grožđa drugim voćem ili, kod ribe, miješanjem dijelova kvalitete ribe drugim vrstama morske pa i riječne ribe.

SREDNJI VIJEK

Uspostavljanjem obrtničkih i trgovačkih cehova, počinje se provoditi kontrola i nadzor nad proizvodnjom hrane i drugih dobara, kako bi se sačuvao posao i integritet. Posebno su pod nadzorom u trinaestom i četrnaestom stoljeću bili mesari, pekari i ribari. Za kruh se donosi propisani postupak proizvodnje pa je iz toga vremena poznat anglosaksonski zakon pod nazivom „Assize of Bread", koji je propisao da će „pekari koji proizvode loš kruh ili varaju na masi" biti teško kažnjeni.

Kako su u to vrijeme začini bili vrlo vrijedna i rado krivotvorena hrana, poznato je da su krivotvoritelji u začine dodavali samljevene ljuske oraha, sjemenke iz okoliša i mesne dijelove maslina. Kruh je bio krivotvoren dodavanjem mljevene slame, krede pa čak i alauna. Godine 1419. bilo je zabranjeno krivotvorenje vina, kao i miješanje vina iz jedne zemljopisne regije s vinom iz druge zemljopisne regije. Na žalost, isto se provodi i danas, ali se ipak može otkriti s ne baš jeftinim analitičkim metodama.

Godine 1549. statutom Commonwealth-a uredila se kakvoća maslaca. Maslac od sirutke miješao se s pravim maslacem. Kako se sirutka dobiva kao nusprodukt pri sirenju mlijeka, tako se i njen maslac mora deklarirati .

U trinaestom stoljeću u Francuskoj donesen je dokument Livre de Metiers, kojim se štitio potrošač, njegovo zdravlje i materijalni interes, u svrhu dobroga ugleda i trgovine. Posebno su, u prvome planu, opet bili obrtnici, pekari, gostioničari, pivari, mesari, kuhari i prodavači voća i povrća.

Slikovito i ponižavajuće bilo je kažnjavanje prekršitelja, vežući ga za stup srama i gađajući ga u glavu pokvarenim jajima, ako se radilo o prodavaču jaja, ili zalijevajući ga zagrijanim maslacem, ako je isti sadržavao kamenje i nečistoće. Maslac bi ostajao na glavi kažnjenika dok se nije skrutnuo. Za prodavače razrijeđenoga vina kazna je bila primjerena, jer su mu u usta stavili lijevak i nalijevali isto vino do trenutka dok ljekarnik ili brijač nije rekao da kažnjenik ne može više gutati to vino.

I u Mađarskoj je 1431. donesen sličan propis, ali je više uređivao trgovinske obveze, pozicije klaonica i mesnica, kao i stanje mesa koje se smjelo prodavati.

Interesantan test za procjenu ispravnosti mlijeka opisao je Domenico Romoli u svojoj knjizi Singolar Dottrina iz 1560. godine. Ako se mlijeko stavi u malu okruglu posudicu ili veću žlicu i ostaje kompaktno i ujednačeno, smatra se ispravnim, ali ako dolazi do raslojavanja i formiranja zasebnih komadića, smatra se pokvarenim i opasnim za zdravlje.

Tek u sedamnaestom i osamnaestom stoljeću, razvitkom znanosti, počinju se primjenjivati analitički postupci za otkrivanje krivotvorenja. Robert Boyle koristi načelo specifične mase kao znanstvenu osnovu za otkrivanje krivotvorina.

Ipak, kao i uvijek, ništa se značajno ne mijenja kod krivotvorenja, samo krivotvorenje postaje složenije, uz uporabu boljih tehnika miješanja i prikladnijih sirovina.

Godine 1694. Uprava Amsterdama zabranjuje stavljanje boje anatto u maslac i traži da je maslac svijetložute boje. Takav se maslac naziva „May Butter" .

U Njemačkoj se 1488. godine u Švapskoj i Lazau formira inspekcija za vino, dok se organizirana inspekcija za hranu formira tek nakon Zakona o hrani 1879. godine.

INDUSTRIJSKA REVOLUCIJA

Uvođenjem željeznice, protok robe između zemalja postaje intenzivniji, time i potreba za standardizacijom, koja je počela uvođenjem mjera za masu i dužinu. Metar i kilogram uvedeni su tek 1872. godine. Industrijska revolucija potakla je i vrlo brzi razvoj proizvodnje hrane, zakonodavstva o hrani i kontrolnoga sustava.

Migracije stanovništva, grupiranje u veće zajednice koje se smještaju u gradove uz industrijska postrojenja, u potpunosti mijenja dotadašnji način pripreme i čuvanja hrane. Razvija se još jedna grana industrije, prehrambena industrija, s potpuno novim pristupom proizvodnji hrane. Proizvodni lanac postaje duži, kao i zahtjevi za rokom trajanja, hrana dobiva drugačiji, uniformiraniji okus, i nije namijenjena samo jednome čovjeku, obitelji, nego mnogo većem broju ljudi. Upravo početni problemi proizvodnje u zagušenim i prljavim industrijskim centrima, velike epidemije, rezultirali su i prvom raspravom 1820. godine F.Accuma „A Treatise on Adulteratin of Food and Culinary Poisons". No, u to vrijeme spoznaja o higijeni i opasnostima od pokvarene hrane bila je u povojima.

Godine 1858. osnovan je centar za kontrolu hrane i pića u Amsterdamu, a prvi moderan Zakon o hrani donesen je u Engleskoj 1860. godine pod nazivom „Preventing the Adulteration of Food and Drink", s naglaskom na „istraživanje čistoće proizvoda hrane i pića".

Niz zemalja tijekom 19. stoljeća donosi svoje zakone i postavke za očuvanje zdravlja, ali su nadzor i provedba bili pod ovlasti različitih agencija koje nisu bile ujedinjene. Ti su zakoni o hrani nastali na temelju znanja kemičara koji su se bavili hranom i bili su doseg tadašnje struke. Njemačka osniva Inspekcijski centar za hranu 1884. godine. Food and Drug Inspection of State Board of Health of Massachusetts od 1882. do 1907. godine pregledala je više od 17600 uzoraka hrane, od kojih je 11000 uzorka bilo neispravno. U bombonima su našli arsen i otrovna bojila, ukiseljeni krastavci bili su umakani u bakreni sulfat, pivo se miješalo s ekstraktom strihnina (gorak okus, ali jak otrov), u šećer se stavljala žbuka, kao i u brašno, mlijeko se razvodnjavalo te se u njega dodavala kreda i ovčji mozak, a fina „javanska kava" bila je mješavina tri petine graha, jedne petine cikorije i samo jedne petine kave.

Prvi je međunarodni skandal otkrio da se pod „prvorazrednim američkim margarinom" krije goveđa mast i iznutrice, a prodavano je i mlijeko krava koje su hranjene otrovnim otpacima lokalnih destilerija.

DVADESETO STOLJEĆE

Dvadeseto stoljeće karakterizira standardizacija sustava pa se tako osniva ISO, IEC i ITU, koji i danas igraju važnu ulogu. Na području hrane osnovan je Codex Alimentarius Comission (CAC) za područje poljoprivrede i prehrambenih proizvoda pod okriljem World Health Organisation/Food Agriculture Organisation (WHO/FAO). Međunarodna trgovina jača, mijenja se i modernizira prehrambena industrija, a nužnost standardiziranja i na području kakvoće i na području zdravstvene ispravnosti postaje osnova za izbjegavanje međunarodnih prepreka u trgovini. Iako su zdravlje ljudi i prava potrošača motiv ujedinjavanja zakonodavstva, ipak osnovni pokretač postaje trgovina i prepreke koje mogu nastati zbog različitih i koji puta diskriminirajućih standarda. Pojedine zemlje, štiteći svoju proizvodnju i konkurentnost na domaćem tržištu, postavile su posebno stroge parametre za uvoznu robu. To uskoro postaje neprihvatljivo pa se 1955. godine osniva WTO (World Trade Organisation), kojoj je glavna uloga usuglašavanje zakonodavstva među zemljama i priječenje trgovinskih prepreka.

Zemlje Europe i Sjeverna Amerika predvode usklađivanja zakonodavstava na području hrane. Tek otvaranjem granica, Istočna Europa i neke zemlje Srednje Europe priključuju se, sa zakašnjenjem, postignutim standardima, prihvaćajući i usklađujući svoje zakonodavstvo sa zakonodavstvom ostale EU.

Trgovinskim pregovorima u Urugvaju 1994. godine postignuta su dva važna sporazuma i to: Sporazum o primjeni sanitarnih i fitosanitarnih mjera (SPS Agreement) i Sporazum o izbjegavanju tehničkih prepreka u trgovini (TBT Agreement). U ta dva sporazuma ugrađeni su parametri koji se odnose na kakvoću i sigurnost hrane temeljene prema međunarodnim standardima.

KRIVOTVORENJE SASTAVA ODREĐENE HRANE SA SIROVINAMA KOJE POTJEČU OD ISTE BILJNE ILI ŽIVOTINJSKE VRSTE

Razvojem analitičkih metoda, otkriva se veći broj krivotvorina hrane toga tipa. Nije samo važno da se otkrije je li neka ulazna sirovina označene kakvoće, nego i udio te sirovine, kao i moguća zamjena nekim drugim manje vrijednim dijelom biljke ili životinje.

Zanimljiv primjer je kečap, jer se radi o proizvodu čiji parametri kakvoće nisu utvrđeni nego je deklaracija izvor podataka za određivanje kakvoće. Kod ketchupa je važan udio rajčice, kao osnovnoga sastojka, te kako provjeriti navode na deklaraciji o količini dvostrukoga koncentrata rajčice dodanog u proizvod. Da bi se to utvrdilo, potrebno je provjeriti nekoliko standardnih sastojaka koncentrata rajčice, kao što je količina likopena, pirolidonkarboksilne kiseline, kalija, limunske kiseline, jabučne kiseline i formolni broj. Tim se parametrima može odrediti koliko se suhe tvari odnosi na rajčicu, s točnošću do 15%, na određenu suhu tvar.

Ako se tom metodom odredi da je količina suhe tvari koja potječe od rajčice 6%, to bi značilo, uzevši u obzir mjernu nesigurnost metode, između 5 i 7% suhe tvari koja potječe od rajčice. U Institute of Chemical Technology iz Praga, tu metodu ocjenjuju kao rezultat projekta EP7146.

Pretvorimo li isto u količinu dvostrukoga koncentrata rajčice, za proizvodnju 100 kg kečapa s 5% suhe tvari rajčice korišteno je 18 kg dvostrukoga koncentrata rajčice, za 6 % suhe tvari koristilo se 21,5 kg, a za 7% suhe tvari koja potječe od rajčice koristilo se 25 kg dvostrukoga koncentrata rajčice.

No, ako se deklarira na proizvodu da sadrži 7% suhe tvari koja potječe iz dvostrukoga koncentrata rajčice, a utvrdi se samo 5,9% navedenom metodom, može se zaključiti da se radi o krivotvorini. Suha tvar dvostrukoga koncentrata zamijenjena je zgušnjivačima, modificiranim škrobom, a boja „popravljena" malom količinom prethodno uklonjenih i mikronski usitnjenih kožica rajčice. O prijevari potrošača, ali i prijevari drugih proizvođača povećanjem konkurentnosti na „uštedi" u razlici između stvarno dodanoga i deklariranoga koncentrata kroz cijenu gotovoga proizvoda može se samo pretpostavljati.

Voćni su sokovi proizvodi od soka voća. Najviše ih se proizvodi iz koncentriranih voćnih sokova, gdje se, kroz razrjeđivanje koje je primjereno i povrat arome koja je uklonjena koncentriranjem, može dobiti korektan proizvod. No, ako se razrjeđivanjem doda više vode i arome vrlo je teško odrediti radi li se o voćnome soku sa 100% udjelom ili možda s 90% udjelom voća. Posebno je važno dodavanje šećera, jer se njime postiže željena suha tvar i korekcija okusa. Na tržištu se nalazi najviše voćnih sokova od naranče. Primjenom napredne tehnologije, količina pulpe u konačnome proizvodu može biti od 25 - 85%, čime se bitno narušava kakvoća konačnoga proizvoda koji bi morao biti iscijeđeni voćni sok s malim udjelom pulpe. Istim se smanjuje cijena proizvoda, ali i mijenja, djelomično, okus samoga voćnoga soka. Istina je da će se, dok se ne utvrdi dobar analitički postupak, taj proizvod zvati "voćni sok", ali upitne kakvoće. Nutricionisti preporučuju voćni sok, za razliku od nektara i osvježavajućih bezalkoholnih pića, koje smatraju manje vrijednim. Kako ne postoji standard kakvoće za koncentrate voćnoga soka, može se lako primijetiti da se na tržištu od svih ponuđenih voćnih sokova nalazi najviše voćnoga soka od naranče napravljenog iz koncentrata pa treba znati i zašto.

CIE (*Capillary Ion Electrophoresis*) i ELISA metodom može se dobro razlikovati meso peradi od mesa goveda, svinja, konja, štakora, klokana, puževa u toplinski obrađenim mesnim proizvodima. Također se ELISA metodom može identificirati, ali i kvantificirati količina (zahtjevna metoda) soje u istim proizvodima, a određivanjem ukupnih bjelančevina i određivanjem hidroksiprolina može utvrditi i količina mesa u nekome proizvodu. Sve to daje dobru mogućnost provjere deklaracije

u smislu kvantifikacije dodanoga mesa, kao i od koje životinjske vrste potječe. Ipak, kod dobre homogenizacije ne može se provjeriti od kojega dijela trupa je meso iskošteno. To je vrlo važno kod proizvoda koji se nazivaju šunka, bilo da je to šunka u ovitku, prešana šunka ili mesna konzerva od šunke. Uporabom enzimskoga preparata na osnovi trombina s fibrinogenom proizvedenim od goveda i svinja uspješno se spajaju komadi mesa s različitih dijelova trupa u jedinstvenu masu, koja se, dodatkom začina, soli i polifosfata, može prodati za bolji dio trupa. Zlouporaba imena šunka ide do te mjere da se pileći komadi mesa oblikuju u kompaktan proizvod i prodaju kao pileća šunka. Ako znamo da šunka, odnosno meso šunke, potječe od svinjskoga buta, onda je apsurd jasan. Čak i uporaba svinjske plećke pod svinjsku šunku predstavlja prijevaru u kategoriji mesnoga dijela. Posebna je priča „šunka za pizzu", koja je kombinacija manje vrijednoga mesa, ne nužno od svinje, s dodatkom modificiranoga škroba, polifosfata, masnih dijelova, začina i najviše vode.

Među krivotvorenje mesa svrstavaju se mesa čije je podrijetlo i način uzgoja nepoznat. Kada se radi o mesu u komadima, važno je znati jesu li životinje pa time i meso bili pod kontrolom veterinara, kao i gdje se obavljao uzgoj i klanje. Kada se radi o otkoštenome mesu, posebno pilećem, potrebno je znati nije li isto prošlo naknadnu tehnološku obradu s fosfatima i polifosfatima ili zgušnjivačima koji su navukli višak vode pa time smanjili kakvoću ulazne sirovine. To se posebno odnosi na dodavanje fosfata i polifosfata, jer takvi proizvodi prolaze sljedeću fazu tehnološke obrade, u kojoj se ponovo dodaju fosfati i polifosfati, što, u konačnici, ne utječe samo na kakvoću, nego i na prevelik unos fosfora pa time i na zdravstvenu ispravnost.

Proizvode naziva „smeđi šećer" prati konotacija „zdravih proizvoda, „zbog sastava i tehnologije obrade finalnoga proizvoda". Primjereno prefiksima zdraviji, bolji ili pogodan za ljude koji su pretili ili koji imaju drugih zdravstvenih problema, raste i cijena. Analize proizvoda pod nazivom „smeđi šećer" u HZJZ-u Zagreb pokazale su da se kalorijska vrijednost neznatno razlikuje od bijeloga šećera i da se boja koja je nanesena na površinu „smeđega šećera" lako skida, a u zasićenoj otopini ostaju bijeli kristali.

Kod pravoga mekanoga smeđega šećera, temeljem Codex Alimentarius Standarda 212-1999, ali i specifikacija, pri kristalizaciji saharoze zaostaje mala količina melase, ukomponirana u kristal saharoze, šećera i ispiranjem vodom u zasićenoj otopini ostaju svijetlosmeđi kristali.

Prema tome, kada potrošač kupuje smeđi šećer sigurno je važno znati radi li se o surogatu ili bijelome šećeru obojenom melasom ili o šećeru koji nije prošao tehnološki put bijeljenja.

Pravi meki smeđi šećer od šećerne trske s ostatkom melase nosi sa sobom vrlo ugodan okus, pravi je dodatak za kolače, napitke, jela, ali ništa više. Osim senzorskih, nema drugih prednosti, jer analitički podaci, kao i znanje o prehrani, upravo to i dokazuju.

U pogledu zakonodavstva, Pravilnik o šećerima i metodama analiza šećera namijenjenih konzumaciji (NN 39/09) ne utvrđuje propozicije za smeđi šećer pa se isti ocjenjuje po pravilima o općem označavanju hrane i Codex standardu.

Surogate smeđega šećera obično prodaju pod raznim nazivima koji sugeriraju originalne robne marke, kao i pod nazivom "dry Demerara", sugerirajući na osušenu Demeraru (pravi smeđi šećer sa zaštićenim podrijetlom, oblikom i tehnologijom dobivanja). Osušena Demerara, ako je rađena originalnim postupkom po kojem nosi ime, ne može se „osušiti" na taj način da kristali budu tvrdi upravo zbog zaostale melase u kristalnoj rešetki šećera koja ju čini mekanom.

Zakonom o zaštiti potrošača, kao i Pravilnikom o označavanju, reklamiranju i prezentiranju hrane, potrošač mora biti upoznat s pravom prirodom onoga što kupuje. Kolokvijalno

nazivanje svakoga šećera koji je smeđe boje „smeđim šećerom" krije iza toga u nekim slučajevima netočno davanje imena hrani, što dovodi u zabludu one kategorije potrošača koji preferiraju konzumiranje mekoga smeđeg šećera, a izbjegavaju konzumiranje rafiniranoga bijelog šećera. Na žalost, u većini slučajeva konzumiraju rafinirani bijeli šećer u smeđem ogrtaču.

Pijući čistu instant kavu, uživamo u mirisu i okusu proizvoda. Međutim, prema istraživanjima Food Research Instituta u Pragu (projekt EP7144), samo jedan od sedam ispitivanih uzorka instant kave potječe od čiste kave. Test kojeg su koristili zasniva se na analizi šećera manitola i ukupne glukoze ili ksiloze metodom HPLC (High Performance Liquid Chromatography) s refrakcijskim detektorom. Kvantifikacijom šećera i njihovim odnosom može se ukazati na prisutnost drugih sastojaka koji ne potječu od kave. Samim time dokazuje se i čistoća proizvoda i provjera deklaracije na kojoj se ne ističu druge dodane sirovine.

Mogućnost dokazivanja krivotvorenja suncokretovog i sojinog ulja s repičinim uljem moguće je putem markera eruka kiselina, alfa linolenske kiseline i brasikasterola (24-metil kolest-5,22-dien-3β-ol), koji je sterol s 28 C atoma, izdvojen iz repičinog ulja.

Dok su eruka kiselina i alfa linolenska kiselina samo pomoćni indikatori prisustva repičinog ulja, brasikasterol je ciljani marker. Nije prisutan u sojinom i suncokretovom ulju, dok se u repičinom ulju nalazi u prosječnoj količini od 1400 mg/kg, što ukazuje na mogućnost približne procjene dodanoga repičinoga ulja kao medija za krivotvorenje. Osim toga, dodatak repičinog ulja do 25% ne mijenja senzorska svojstva krivotvorenog ulja pa je očekivano da se dodavanja kreću u tim količinama.

Prema podacima Food Standards Agency, nađeno je da se Spar Imperial Vodka krivotvori u dijelu Londona Haringey. Krivotvorenje votke najteže je otkriti, jer se radi o čistom etanolu određene koncentracije, tako da je potrebno samo dobro pogoditi kopiranje etiketa i boce. Krivotvorenje votke otkriveno je po povišenome sadržaju metanola, koji je mogao pri konzumiranju većih količina oslijepiti konzumenta ili čak izazvati smrt. Ipak, pravi krivotvoritelji u slične proizvode jakih alkoholnih pića dodaju manje količine metanola u industrijski alkohol iz melase koji ne sadrži metanol pa je metanol indikator fermentacije prirodnih sirovina. Neki proizvođači votke dodaju u votku određenu količinu glicerola koji, osim što priječi izraženo paleći okus alkohola u ustima, daje i ugodniji, blago izražen slatkastiji okus. Kako na alkoholnim pićima nije potrebno pisati sastojke, to ostaje samo kao analitički podatak. Alkoholna pića su jedni od najčešće krivotvorenih proizvoda, što se posebno ističe u izboru sirovine za proizvodnju, podrijetla te sirovine, kao i tehnološkoga postupka. Često se krivotvore vina po zemljopisnome podrijetlu, miješajući ih s vinima s drugih područja. U bijela suha vina s manjim sadržajem kiselina (4-4,5 g/l) dodaju se prirodni antocijani koji bijelo vino pretvaraju u crno ili crveno vino. Krivotvorenje vina ide i do toga da se u bijela vina dodaju i sintetska organska bojila koja daju tamno crvenu boju, ali ta je krivotvorenja lako dokazati i ne rade ih pravi stručnjaci nego laici.

Prema izvještaju Organisation for Economic Cooperation and Development (OECD), po kategoriji i zemlji podrijetla najviše se krivotvori voće, kivi, konzervirano povrće, mlijeko u prahu, maslac, maslac i sir od bivoljega mlijeka, dječja hrana, instant kava, alkohol, pića, slastice i hibridni kukuruz u zrnu. Konvencionalno uzgojeno povrće proglašava se organski uzgojenim povrćem, riba uzgojena u ribogojilištima proglašava se ribom uhvaćenom na otvorenome moru, dok se kod raznih energetskih pića ne zna niti podrijetlo originalnoga proizvođača.

Uredba EC 213/2001 propisala je postupke određivanja prisustva sirutke, punomasnoga mlijeka, škroba i stranih masti u mlijeku i proizvodima. Određivanje stranih masnoća primje-

njuje se posebno u određivanju kvalitete maslaca. Metoda se osniva na određivanju triaciglicerola (triglicerida) metodom plinske kromatografije. Određivanjem maslačne kiseline metodom plinske kromatografije, utvrđuje se količina mliječne masti dodane s drugima masnoćama. Istom se metodom određuje i količina zamjene za kakao maslac, koji se može dodavati do 5% u čokoladu. KMS (kakao maslac supstituent) tehnološki je dorađena masnoća, čija točka kristalizacije pomaže zadržavanju konzistencije (preljevi) nekih konditorskih proizvoda, ali je, zbog niske cijene, rado korištena masnoća za krivotvorenje kakao maslaca.

KRIVOTVORENJE SASTAVA ODREĐENE HRANE SIROVINAMA KOJE POTJEČU OD DRUGIH BILJNIH ILI ŽIVOTINJSKIH VRSTA

Pod ovim poglavljem obrađeno je i krivotvorenje zemlje podrijetla, tehnologije proizvodnje, zaštićenoga naziva.

Kilogram istarskoga tartufa košta oko 500 eura. Ribani se tartufi stavljaju u razna jela pa ako taj ritual ribanja nije obavljen pred gostom, postoje neki drugi gomolji ili korijeni koji onda služe kao zamjena za tu iznimno cijenjenu (skupu) gljivu. Pojedini hrvatski i talijanski ugostitelji došli su na ideju da umjesto tartufa u razna jela naribaju bijelu mrkvu impregniranu s nekoliko kapi koncentrata ulja od tartufa, što je teško otkriti.

Kesten pireu može se dodati kuhani i pasirani grah. Ako se isto nalazi u proizvodu koji je još k tomu aromatiziran i s dodatkom šećera, teško je otkriti krivotvorinu.

Pršuti kupljeni u Italiji često se u ugostiteljskim objektima prodaju kao domaći pršut. Dorađuju se dosušivanjem na buri i dodatkom domaćih začina te je vrlo teško prepoznati krivotvorinu. Samo dobri senzoričari mogu osjetiti miris koji potječe od intenzivnog uzgoja svinja i hrane koju su pri tome svinje konzumirale.

Jastog je cijenjen i skup proizvod, koji se može krivotvoriti na način da se ljuštura jastoga napuni mesom ribe morska žaba, čije meso ima donekle sličan okus mesu jastoga. Ako se sve to oplemeni umakom, teško je uočiti prijevaru.

Ista je priča s lignjama, gdje se jeftine lignje prodaju pod one skuplje, „jadranske“, a maštoviti pohaju i fileke zajedno s lignjama i prodaju ih kao pohane lignje.

No, to su samo krivotvorenja koja se mogu naći u ugostiteljskim objektima i jedna su od inih.

Za razliku od hrane koja se krivotvori dodavanjem sastojaka koji potječu od iste biljne ili životinjske vrste, krivotvorenje hrane sastojcima koji potječu od drugih biljnih i životinjskih vrsta može se otkriti ekstrakcijom DNK, koja se umnožava milijun puta postupkom lančane reakcije polimeraze (PCR). To je najbolji način identifikacije različitih vrsta. Ista je tehnika korištena da se otkrije razlika u vrstama riže. Poznata riža basmati, koja ima posebnu teksturu i okus, dugoga je zrna, koje kuhanjem omekša, ali se ne raskuha. Basmati riža se tisućama godina uzgaja u sjeverozapadnoj Indiji, blizu pakistanske granice. Zbog visoke cijene, neki poljoprivrednici i trgovci hranom pomiješali su basmati s hibridom velikoga prinosa, čiji je izgled sličan basmatiju, ali kuhanjem ne daje tako dobar okus kao original. Prema istraživanjima koje je 2002. godine provela FSA (Food Standard Agency) iz Velike Britanije sa Sveučilištem iz Bangora, Indija, čak 46 % uzorka bilo je do 60 % zamijenjeno hibridom. Istraživanja od prošle godine otkrila su da je samo 16% uzoraka basmati riže miješano s hibridom.

Ista je situacija s dinjom naziva „cantaloupe melon“, koja se uzgaja u Sjevernoj Americi, a vrlo se često mijenja s dinjom charentais, koja se uzgaja samo u Europi.

Moguće zamjene vrsta koje su jako slične pa čak i iste po vrsti, ali različite po zemljopisnome podrijetlu uzgoja, mogu se danas identificirati, razlikovati analizom izotopa. Svaka biljka ili životinja nosi sa sobom jedinstveni kemijski otisak, vrstu i količinu izotopa.

Iako izgledaju identično, moguće je razlikovati krumpir iste vrste koji se uzgaja u Jerseyu, a drugi u Irskoj. Pod utjecajem sunčanoga Jerseya i kišne Irske, razlikovat će se vrste izotopa vode, dakle kisika i vodika. I kisik i vodik imaju teže i lakše izotope. U hladnijoj klimatskoj zoni isparavanje je manje pa se kod krumpira iz Irske stvaraju manje teški izotopi, jasnije irske kiše i irski krumpir imaju veće količine težih izotopa kisika i vodika nego ista vrsta krumpira iz Jerseya. Takva ispitivanja obavljaju se samo u znanstvene svrhe i nemaju komercijalnu primjenu, osim kada su povezane s problemima vezanim za ljudsko zdravlje ili teškim prijevarama. Obavljaju se u Institutu of Food Research u Norwichu, Velika Britanija, koji financira Vlada.

Ipak, 2003. godine tom je tehnikom u Njemačkoj otkrivena prijevara krivotvorenja maslaca, koji je poticajima izvezen iz Njemačke, preko Poljske, u Estoniju (tada nije bila član EU). U Estoniji je isti maslac prepakiran kao da je proizveden u Estoniji i izvezen u Njemačku, također uz poticaje. Analizom izotopa obavljenoj u Njemačkoj nađeno je da su 22 uzorka maslaca od 25 dostavljenih bili proizvedeni izvan Estonije, i to u Irskoj. No, mora se priznati da ta tehnika, i pored postignutih uspjeha, ima svoja ograničenja, kao razlikovanje organski proizvedene hrane od konvencijalno proizvedene hrane. Tako jabuke proizvedene na organski način imaju tvrđu masu jabuke pri zagrizu i slađe su, ali znanstveno se način uzgoja ne može dokazati.

Krivotvorenje meda djelomično se može otkriti metodom detekcije DNK pa je tako sigurno potječe li med od bagrema, bazge ili kestena. Identifikacijske (mikroskop) analize polenovih zrnaca koje nisu posebno precizne i danas se koriste za dokazivanje podrijetla meda. Ipak, ako se originalni med razrijedi s fruktoznim ili glukoznim sirupom (približni omjer 1,3:1), u komercijalno prihvatljivoj koncentraciji teško da će i DNA analiza moći primijetiti krivotvorenje dodanih šećera. No, proizvodnja meda, osim krivotvorenja, ima i drugu stranu, koja se zove primjena sigurnosnih mjera pri proizvodnji meda. Tako medovi uvezeni iz zemalja koje nemaju kontroliranu proizvodnju, s pozicije sigurnosti hrane, mogu biti neizravno prepoznati kao krivotvorine po zemljopisnome podrijetlu. Nađeno je da med uvezen iz Indije i Kine ima značajne količine kloramfenikola, čiji su i tragovi zabranjeni u hrani. I u drugim medovima uvezenim iz Vijetnama, Cipra, Tanzanije, Moldavije, Rumunjske, Argentine, Portugala, Španjolske i Bugarske nađeni su tragovi antibiotika, što je i registrirano u RASFF EU (Rapid Alert System for Food and Feed) od 2004. -2008. godine.

Tuna, cijenjena i poznata plava riba, četo se mijenja s *bonitom* iz vrste lokardi, skuša. Ne mora se napomenuti da se radi o manje skupoj zamjeni, a takve zamjene i nisu tako rijetka pojava na tržištu, posebno kada se radi o konzerviranoj ribi i konzerviranoj ribi u sitnim komadićima.

Kod pilića su posebno cijenjena pileća prsa, a ubacivanjem vode u pileća prsa povećava se masa pošiljke te se zarađuje na razlici cijene,u koju je uračunata voda. No, 2001. godine FSA, Velika Britanija, našla je da više od polovice smrznutoga pilećega mesa sadrži meso drugih vrsta i to svinjskoga i goveđega hidrolizata proteina (hidroksiprolina). Takav hidrolizat može povećati količinu vode i do 43%, smanjiti sadržaj prirodnih proteina, u usporedbi s prosjekom za prsa i do 23%. Osim toga, pileća prsa jedu i muslimani i hindusi koji žive u Velikoj Britaniji. Hindusi ne jedu govedinu (hidrolizat goveđih proteina kožice), a muslimani ne jedu svinjetinu (hidrolizat svinjskih proteina kožice). Na taj način nije samo krivotvoren, povećan prirodni sadržaj vode, nego su i vjerske zajednice oštećene u svojim pravima, jer nisu upoznati da su konzumirali dijelove vrsta životinja koje oni ne jedu zbog vjerskih razloga.

Vrlo se često na policama može naći kruh s nazivom „kukuruzni kruh“, „raženi kruh“ ili kruh s punozrnatim sjemenkama.

Da bi se raženi kruh mogao nazivati raženim, mora sadržavati više od 70% raženoga brašna različitih tipova, prema Pravilniku o žitaricama, mlinskim i pekarskim proizvodima, tjestenini,

tijestu i proizvodima od tijesta. Takav je kruh tamne boje, težak, zbijen, aromatičan na raž i vrlo dobar s prehrambenoga stajališta. Međutim, upravo zbog neuglednog izgleda, pune, a ne rahle strukture, stvara se dojam kod kupaca koji nisu upoznati s pravim izgledom raženoga kruha da se radi o loše tehnološki obrađenome proizvodu. Da bi se popravio takav dojam, proizvođači smanjuju količinu raži i mijenjaju je sirovinama boljih reoloških svojstava, recimo pšeničnim brašnom. Pri tome dobivaju miješani raženi kruh, a, da bi zadržali privid tamnije boje, dodaju prženi ječmeni slad. Prženi ječmeni slad bogat je jednostavnim šećerima, koji nastaju enzimskom razgradnjom pri klijanju ječma, a prženjem se pretvaraju u tamnu boju, karamel. Pročišćeni karamel svrstava se u prehrambene aditive, ali taj vid karamela za razliku od ječmenoga slada smatra se tvarima za bojenje pa i aromatiziranje kruha. Iako bi se dodavanje prženoga slada ili karamela moralo deklarirati temeljem propisa o kakvoći pekarskih proizvoda, u praksi je to vrlo rijetko.

Ista je situacija s kukuruznim kruhom, koji, da bi se tako zvao, mora sadržavati više od 60% kukuruznoga brašna. Po istome načelu, zbog poboljšanja izgleda i volumena, dodaje se više pšeničnoga brašna pa se vrlo često miješani kukuruzni kruh naziva samo kukuruznim, a žuta se boja popravlja dodatkom nekih prirodnih bojila iz grupe karotena. Kako je to teško analitički dokazati, a ne postoji niti pretjerana želja za tim, takvi proizvodi mogu se naći i danas na tržištu. Istom pogoduje odredba propisa o označavanju, koja ne traži da se navode sastojci pekarskih proizvoda čiji je rok trajanja do 24 sata, u što je svrstana i većina kruhova koji nisu zapakirani.

Posebno je zanimljiv zobeni i ječmeni kruh. Da bi se tako zvali, moraju sadržavati više od 20% zobenoga, odnosno ječmenoga brašna. Ječmeno i zobeno brašno sadrži beta glukan, koji dokazano djeluje dobro na imuno sustav i regulaciju količine glukoze u krvi. Čak što više, kapsuliran, danas se prodaje upravo za te namjene.

Beta glukan oblikuje viskoznu otopinu u probavnome sustavu, usporavajući apsorpciju glukoze poslije jela, pomažući održavanju dobrog odnosa glukoze i inzulina u krvi. Tipična prehrana u gradovima osniva se na visokorafiniranoj hrani s malim udjelom vlakana, koja se brzo probavlja i apsorbira, naglo povećavajući glukozu i inzulin u krvi. Upravo takve posljedice nepravilnog izbora hrane izazivaju mogućnost nastanka dijabetesa tipa 2. To je samo jedan od okidača, dok su smanjena tjelesna aktivnost i stresan način života druga dva kraja koja zatvaraju trokut. Kada bi beta glukan iz ječma, zobi ili sam ječam ili zob bili kao komponenta zastupljeni u ostaloj prehrani, značajno bi se smanjio rizik nekontroliranih oscilacija glukoze i inzulina.

No, zbog reoloških svojstava brašna, čisti zobeni i ječmeni kruh malo je zastupljen na policama, nerijetko se, kao i prethodni kruhovi, miješani zobeni i ječmeni kruh prodaju bez prefiksa miješani.

Zanimljiv je i prijedlog Cosucra grupe Warcoing SA (www.cosucra.com), koji nude bjelančevine graška kao zamjenu za originalne bjelančevine ili surogate bjelančevina koji se dodaju u različite proizvode. Naime, zamjena jedinice bjelančevine koje potječu od mesa ili zamjene s bjelančevinama sirutke ili kazeina ili soje ili graška, predstavlja značajnu uštedu za proizvođača, kako je i vidljivo na Slici 1.

Iako uštede zamjene već zamjenskih bjelančevina s bjelančevinama graška izgledaju male i iznose od 0,01 - 0,24 eura po kilogramu, ne smije se zaboraviti da te surogate koriste visokoproduktivne kompanije, tako da isto može odmah množiti s najmanje nekoliko milijuna kg, što predstavlja prosječnu proizvodnju navedenih proizvoda.

Tako doznajemo da instant mliječni shake umjesto mlijeka u prahu ima samo proteine sirutke, koja je nus proizvod pri sirenju i do prije nekoliko desetaka godina bacana ili dodavana hrani za svinje.

Trends in the world of proteins
Cost reduction with Pisane®
Browning in Food
More about Pisane®

cosucra
Groupe Warcoing

PISANE 

Skyrocketing prices

Milk prices doubled between 2006 and 2007.
Which are good substitutes?

The alternative

Pisane®, pea protein isolate, can replace 10-100% animal proteins, without impacting colour, taste or texture of the product.



tired of rocketting milk and milk ingredient prices?

looking for alternative protein sources to economise on your recipes?

up to 100% replacement of animal based proteins with pea protein?

want to discover trends in clean labelling and the use of PISANE?

Food product	Protein source	Protein incorporation	Protein replacement	Recipe cost saving/kg*
Instant Milkshakes	whey isolate	50%	10%	-0,24 €
Instant Milkshakes	whey concentrate	50%	10%	-0,11 €
Fudge Bars	whey concentrate	35%	30%	-0,22 €
Fudge Bars	whey concentrate	20%	40%	-0,17 €
Pizza imitation cheese	caseinate	25%	12%	-0,14 €
Sausages	caseinate	2%	100%	-0,10 €
Liver pâté	caseinate	2%	50%	-0,05 €
Processed Cheese	caseinate	4%	20%	-0,04 €
Energy red. Mayonnaise	egg protein	1,5%	100%	-0,03 €
Ready -To - Drink	whey isolate	2,5%	10%	-0,01 €

*Based on a cost calculation of pea protein at about 40-60% of the cost of animal based proteins such as caseinates, whey protein and egg protein.

Slika 1. *– Izvadak iz reklamne brošure o zamjeni već stavljenih surogata originalnih bjelančevina s bjelančevinama graška te ušteda pri tome*

Umjesto mlijeka, u različitim energetskim pločicama koristi se, također, koncentrat sirutke. Kazein, netopljivi protein mlijeka, izdvojen, bolju cijenu postiže zamjenom za mlijeko u prahu u zamjenama za sir, u topljenim sirevima i u majonezama smanjene energetske vrijednosti. Koristi se i kao zamjena za bjelančevine mesa u kobasicama i jetrenim paštetama. Za sve te surogate mlijeka u prahu ili mesa nudi se, kao djelomična ili potpuna zamjena, bjelančevina graška. Zanimljiva je ponuda potpunoga mijenjanja bjelančevina jaja bjelančevinama graška.

Pitanje krivotvorenja i zamjene originalnih sastojaka s manje vrijednim drugim sastojcima više nije tajno pitanje neke industrije, nego javna ponuda, uz analizu isplativosti. Može li to prosječan potrošač prepoznati?

KRIVOTVORENJE SASTAVA ODREĐENE HRANE, ZAMJENJUĆI ORIGINALNE SIROVINE ADITIVIMA, DAJUĆI PRIVID DA SE RADI O NAZNAČENOME PROIZVODU

Većina potrošača ima odbojnost prema aditivima. Smatraju da su to sastojci koji su nepotrebni dodatak hrane i da su nezdravi. Zabrinutost je posljedica nedostatka dobrih podataka, ali se ne odražava posebno na proizvodnju hrane. Ipak, traži se bolje obrazovanje potrošača, isključujući senzacije, glasine i strahove da se namjerno u hranu dodaju opasne tvari. Također je potrebno, ali ne i zakonska obveza, ispravno deklariranje i navođenje aditiva putem E brojeva, a ne kemijskih spojeva, jer, prema mišljenju potrošača, E brojevi su sinonim za štetne tvari pa ih tako lako prepoznaju, dok se kemijski nazivi aditiva „utope“ u ostale sastojke hrane.

No, jesu li potrošači u pravu ako smatraju da se aditivi ipak koriste za krivotvorenje hrane? Danas za pojedine kategorije hrane ne postoje standardi kakvoće ili propisani minimalni zahtjevi sastava ili se ti standardi kakvoće razlikuju od zemlje do zemlje. Za aditive postoje točno utvrđena pravila kada se neki aditiv smije dodavati u hranu, pod kojim uvjetima i u kojoj količini. Ipak, nedostatak točno utvrđenih kategorija hrane, želja za zaradom, kao i podatnost aditiva za oblikovanje senzorskih svojstava, konzistencije, vezanja vode, stvaranje dojma originalnih sirovina, razlog su da se koji put prelazi tanka crvena liniju nužnosti uporabe pojedinog aditiva u nekoj hrani. Najčešći oblici nedopuštene uporabe aditiva jesu kada ne postoji:

1. Tehnološka opravdanost dodavanja, što stvara:
    a) krivotvorenje osnovnih sirovina,
    b) prikrivanje lošega tehnološkoga postupka,
    c) nuđenje, razlikovanje od istih proizvoda
2. Usklađenost s osnovnim načelima uporabe aditiva:
    a) potpuno novi proizvodi, kod kojih je upitna svrha dodavanja aditiva
    b) nedeklariranje dodanih aditiva
    c) uporaba aditiva koji nisu na popisu dopuštenih aditiva

Tehnološka opravdanost uporabe aditiva često se ne poštuje, zbog istih motiva koji su navedeni kod zamjena sirovina manje skupim sirovinama.

U tu se svrhu najčešće koriste prirodna i sintetska organska bojila, zgušnjivači, konzervansi, modificirani škrobovi, zamjene za šećer i, ponekad, sladila.

Prevladava mišljenje da je korištenje „prirodnih bojila“ prihvatljivije od sintetskih organskih bojila, iako je jasno da se s jednom i drugom vrstom bojila na isti način može krivotvoriti prava priroda hrane. Uzmimo primjer „voćnoga sirupa“. „Voćni sirup „se radi tako da se u šećernu otopinu dodaju npr. antocijani (E163), dobiveni ekstrakcijom, ili kožica crnoga grožđa ili bobica bazge ili nekoga drugoga jeftinoga voća ili povrća ili otpadne sirovine pri proizvodnji nekoga drugoga voćnoga proi-

zvoda. Doda se i određena količina limunske kiseline te arome onoga voća (npr. borovnice) po kojem bi proizvod trebao nositi ime. Pa, ako se radi i o prirodnoj skupoj aromi (obično ne), u konačnici je to krivotvorina, jer nema dodanoga voćnoga soka. Neki proizvođači istaknu da se radi o voćnome sirupu od borovnice, drugi, „pošteniji", da se radi o voćnome sirupu s dodatkom soka od borovnice, a treći da se radi o voćnome sirupu s aromom borovnice (ispravno). Ako na deklaraciji, etiketi, stoji još slika voća od kojeg bi sirup trebao biti napravljen ili arome koju sirup predstavlja, tada je iluzija potpuna. Čak ni niska cijena, 15-20 kn po litri, od koje se može razrjeđivanjem dobiti 7 litara napitka, ne izaziva sumnju kod potrošača.

U zadnje se vrijeme čisti aditivi, koji potječu iz prirodnih sirovina (koji nose E broj), izbjegavaju pa se umjesto njih koriste ekstrakti voća, koji, osim čistog aditiva, nose i male primjese aroma i drugih sastojaka, ali i to se smatra dodavanjem boja i bojenjem hrane.

Ako istu tu masu za proizvodnju „voćnoga sirupa", ali s manje šećera, zgusnemo s nekim od zgušnjivača, dobit će se nekakav namaz s okusom voća. Ako u takav proizvod dodamo malo pulpe, koja je usitnjena, ali vidljiva, iluzija će biti potpuna. Stavimo li takav proizvod u jogurt ili neki fermentirani mliječni proizvod, on će, slijedom dodataka od voća, imati sliku voća, time i prefiks zdravoga mliječnoga proizvoda s voćem. Isto, ali malo jače aromatizirano, može se dodati u sladoled i, eto, „sladoleda s voćem". Ako isti proizvod zgusnemo pektinom i dobijemo tvrđu mazivu konzistenciju i dodamo u kolače, punila za kekse, bombone ili neke druge primjerene proizvode, oni na deklaraciji, osim prefiksa „voćni", nose i sliku voća i tako je opsjena, krivotvorenje potpuno.

Mesni proizvodi, osim trajnih mesnih proizvoda, koriste fosfate i polifosfate za zadržavanje dodane vode u mesni proizvod, čuvajući postignutu konzistenciju i oblik proizvoda. Kakav je mehanizam tehnološkoga djelovanja fosfatnih i polifosfatnih soli u mesnim proizvodima?

ATP-a (adenozin trifosfat) ima 0,1 – 0,3% u različitom mesu, različitoga mišićnoga statusa.

Nakon klanja dolazi do gubitka ATP-a, topljive bjelančevine, aktin i miozin prelaze u netopljivi aktomiozin i smanjuju se vezanja vode u mesu. Dodavanjem fosfata i polifosfata, mijenja se pH mesa, otvara se mogućnost dodavanjem vode i vezanja i zadržavanja u mesu. Da bi se postigao optimalan učinak obnavljanja mogućnosti vezanja vode u meso dodavanjem fosfata i polifosfata, dovoljno je dodati količinu do 0,3 %, izraženo kao P_2O_5 na mesni i masni udio proizvoda. Preciznije, dovoljno je dodati do 0,22% fosfata i polifosfata izraženo kao $P_2O_{5,}$ da bi se postigla tehnološka nužnost i dobar učinak na proizvod. Svako dodavanje više od 0,22% utječe na veće vezanje vode, smanjuje kakvoću mesnoga proizvoda i oštećuje i zdravlje i džep potošača. Kako o načinu određivanja dodanih fosfata i polifosfata i interpretacije rezultata analiza postoje stručne dvojbe, nije potrebno zadržavati se na tome, osim da je učinak prodavanja vode, umjesto mesa, postignut. Ipak, u zadnje vrijeme sve se više, osim fosfata i polifosfata, koji otvaraju proteinsku strukturu mesa prema zadržavanju vode, koriste i drugi zgušnjivači, kao hidrolizati kožica svinjskoga ili goveđega podrijetla. Za razliku od fosfata i polifosfata, koje je, ipak, analitički moguće odrediti, drugi zgušnjivači, bilo iz kategorije aditiva, bilo iz kategorije drugih sirovina (od kožica), ne mogu se točno odrediti, jer su tijekom tehnološkoga procesa razgrađeni ili ugrađeni u konačni proizvod. Već navedena „šunka za pizzu" dobar je primjer takve obrade, jer će se, nakon otvaranja originalnog omota i stajanja nekoliko sati, vidjeti koliko vode ispušta taj proizvod. Ako se isti termički obradi, ispeče, od velikoga komada „šunke za pizzu" ostat će samo komadić mesa. Povežemo li to s prethodnom krivotvorinom sastojaka koji dolaze u takav proizvod, nije ni čudno da je cijena toga proizvoda, iako mala na tržištu, više nego velika za vodu i pregršt bjelančevina problematičnoga podrijetla.

Velike količine fosfora utječu na zdravstvenu ispravnost samoga proizvoda, priječeći resorpciju kalcija, a potiču i otpuštanje kalcija iz kostiju.

Otopinom fosfata i polifosfata tretiraju se i očišćeni račići, koji na taj način zadržavaju više vode u sebi. No, to se može i kvalitativno dokazati (po vrsti fosfata) i kvantitativno odrediti.

Što sadrži zamjena za sir? Zamjena za sir ima nedefiniranu masnoću biljnoga ili životinjskoga podrijetla, škrob, modificirani škrob, fosfate i polifosfate, kazein, konzervanse, boju i aromu. Proizvod se obrađuje doslovno u kotlu, aktivirajući škrob i modificirani škrob na povišenoj temperaturi, umješavajući kazein i masnoću, a fosfati i polifosfati emulgiraju smjesu. Smjesa se nakon aktivacije škroba i dobre homogenizacije svih sastojaka, a prije ispuštanja u kalupe, aromatizira bilo kojom odabranom mliječnom aromom (recimo sira gaude) i oboji karotenima.

Nakon zgušnjavanja, do konzistencije sira za rezanje ili ribanje, blokovi zamjene za sir režu se na komercijalne veličine, pakiraju u plastičnu ambalažu i prodaju. Vrlo rijetko će prosječni potrošač uočiti prefiks „zamjena za SIR", a okusom i konzistencijom bit će zadovoljan. Na pizzi, pri pečenju, takvi se proizvodi dobro termički ponašaju i zadržavaju konzistenciju zbog posebno odabranoga modificiranoga škroba koji je termostabilan. Rok trajanja produžit će konzervansi.

Prikrivanje loše provedenoga tehnološkoga postupka obično se obavlja naknadno, na proizvodima na kojima je to moguće napraviti prije punjenja. Tako se, zbog loše pasterizacije, dodaju konzervansi ili čak druge nedopuštene tvari iz kategorije dezinficijensa, samo u svrhu da se trajnost proizvoda produži, bez obzira na cijenu zdravlja pojedinačnoga potrošača. Mogu se dodati zgušnjivači zbog poboljšanja konzistencije, prirodne boje zbog standardizacije boje proizvoda, zbog uporabe loših sirovina ili neadekvatne tehnološke obrade i sl.

Kao pravi primjer nuđenja razlikovanja hrane od slične hrane je uporaba bojila za bojanje čipsa ili ketchupa u plavo (Heinz). Takvo bojenje konvencijalnih proizvoda zbog razlikovanja od sličnih proizvoda nije zdravstveno dopušteno, zbog utjecaja na ADI za aditive, suprotno je osnovnoj namjeni aditiva i tradiciji.

Svojevremeno se na tržištu pojavio proizvod blage želatinozne konzistencije, jarko obojen sintetskim organskim bojilima, sladak i aromatiziran voćnim aromama. Naziv mu je bio Splash (mrlja), a punio se u automate i, primjereno ohlađen na 4°C, trebao je predstavljati neku vrstu osvježavajuće slastice, između sladoleda i aromatiziranoga bezalkoholnoga pića. Vrlo brzo ocjenjen je od potrošača i stručnjaka kao potpuno nepotreban i prehrambeno problematičan proizvod, jer je bio samo zašećerena, aromatizirana, obojena i ugušćena voda.

Nedeklariranje aditiva može se pripisati neznanju proizvođača, nepraćenju sastava sirovina koje ugrađuje u svoj proizvod, nepoznavanja načela „carry over", kao i namjernog izostavljanja označavanja aditiva. Obično se u klasičnoj analitičkoj kontroli aditiva u hrani otkrije ako aditiv zaostane u proizvodu. Ako se radi o aditivu koji se razgradi tijekom tehnološke obrade, tada je to vrlo teško otkriti. Vrlo često proizvodi nose oznaku„bez konzervansa" ili bez„bojila" ili manje spretne izjave „bez dodanih aditiva", podrazumijevajući sve aditive koji se nalaze na popisu. Kod prvih izjava „bez bojila" ili „bez konzervansa" značilo bi da se niti jedan od navedenih aditiva ne smije naći u proizvodu, ni u tragovima. Vrlo često, u zavisnosti o vrsti proizvoda, nalaze se tragovi konzervansa ili dodanih prirodnih bojila ili čak sintetskih organskih bojila. Kod voćnih proizvoda često se sirovina obrađuje konzervansima na bazi sumpora pa određena količina sumpornoga dioksida zaostane ili u slobodnom obliku ili u vezanom obliku nestabilne sumporaste kiseline. Ukoliko se sumporni dioksid nađe, tada je proizvođač krivo koristio izjavu da je proizvod bez konzervansa. Sirila su, inače, konzervirana klasičnim konzervansima na bazi sorbinske i benzojeve kiseline, arome su bojane sintetskim organskim bojilima da bi bile što sličnije vrsti voća čije ime nosi aroma. Sve se to danas analitički može dokazati

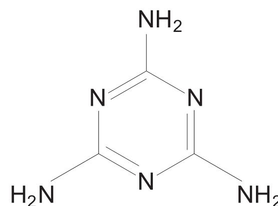
i kvantificirati. U većini slučajeva ti aditivi nemaju tehnološku ulogu u konačnome proizvodu i smatraju se prenesenim iz sirovina (carry over) i ne trebaju se deklarirati. No, tu je *kvaka,* jer ako se ne trebaju deklarirati kao sastojak ne smije se na proizvodu niti isticati da u tome proizvodu nema konzervansa ili bojila ili sl. To se, također, smatra krivotvorenjem, jer su izjave proizvođača namijenjene potrošačima i moraju biti istinite, inače dovode potrošača u zabludu, što nije dopušteno. Posebno je kriva izjava „bez dodanih aditiva", koja bi trebala uvjeriti potrošača da je proizvod napravljen bez aditiva. U toj se izjavi može razumjeti da su aditivi korišteni samo u proizvodnji sirovina, ali da proizvođač nije dodao aditive u tijeku tehnološke proizvodnje gotovoga proizvoda. Međutim, time se isto dovodi potrošača u zabludu, nudeći mu proizvod koji ipak u sebi sadrži makar i male količine aditiva.

Danas ni sirova jabuka, koja se prodaje na veliko, ne može biti stavljena u promet ako joj nije dodan površinski film voska (aditiva) koji priječi dehidraciju. Skoro svaki sušeni proizvod koji se stavlja u promet obrađen je manjom ili većom količinom sumpornoga dioksida, ne uvijek u svrhu konzerviranja, nego zbog sprječavanja oksidacije (kao antioksidans) i promjene boje. Ima proizvoda u čijoj se proizvodnji ne koriste aditivi, ali oni su vrlo rijetki.

Do prije nekoga vremena u hrani koja se uvozi, a proizvedena je u zemljama izvan EU, mogao se naći aditiv koji nije dopušten, no to je u zadnje vrijeme rjeđa pojava, zbog učestalih kontrola.

KRIVOTVORENJE SASTAVA I OBLIKOVANJE PROIZVODA UZ DODATAK NEDOPUŠTENIH I PO LJUDSKO ZDRAVLJE ŠTETNIH TVARI

Melamin – prva kriza povezana s melaminom iz sredine 2007. godine bila je sa životinjama, tako da se u određenu hranu za pse i mačke dodavalo mlijeko koje je bilo razrijeđeno, a bjelančevina nadomještena melaminom. Već tada je utvrđeno da je sirovina koja se dodavala u hranu za životinje proizvedena u Kini.



Slika 2. *– Strukturna formula melamina*

Kod krivotvorenja mlijeka u prahu svrha dodavanja melamina je da se u razrijeđeno mlijeko doda spoj koji se standardnom kontrolom određivanja bjelančevina mlijeka preko dušika te preračunavanjem preko faktora prikazuje kao očekivani sadržaj bjelančevina za mlijeko.

Melamin je organska baza, molekulske formule $C_3H_6N_6$ (IUPAC naziva 1,3,5-triazin-2,4,6-triamin), dakle sintetski kemijski spoj koji se koristi u različitim industrijama plastičnih masa i premaza, tvarima za čišćenje, kao dodatak za prehranjivanje biljaka i za proizvodnju pesticida. On je tvar sintetskoga podrijetla i nije dopušten za dodavanje u hranu. Upravo zbog toga što se ne nalazi u prirodi, nego se mora sintetizirati, moguće je doći do izvora ili proizvođača i time postići sljedivost pri prodaji. Za razliku od čistoga melamina, na tržištu se nalazi melamin tehničke čistoće i sam po sebi sadrži onečišćenje, cijanomokračnu kiselinu, koja zajedno s melaminom stvara netopljive kristale u bubrezima, zatvarajući bubrežne kanale i razarajući tkivo. Kada bi se dodavao čisti melamin, cijena koštanja konačnoga proizvoda bila bi visoka i ne bi bila prihvatljiva iz ekonomskih razloga. Izvan Kine nisu zabilježeni slučajevi s posljedicama koje bi se povezale s hranom koja je sadržavala melamin, a i većina zemlja svijeta zatvorila je granice za proizvode koji dolaze iz Kine i koji bi možda mogli

sadržavati i male količine melamina. Inače, u mlijeku u koje je dodavan melamin nađene su količine i do 2,5 g po kg proizvoda. LD $_{50}$ (*lethal dose*, količina koja izaziva smrt polovice onih koji su konzumirali štetnu tvar) za melamin za ljude nije utvrđen, ali kod štakora iznosi 3161 mg po kg tjelesne mase, a za miševe iznosi 3248 mg po kg tjelesne mase. Zbog niske toksičnosti na miševima i štakorima može se zaključiti da ljudi nisu akutno ugroženi.

Znanstvenici EFSA-e i Svjetske zdravstvene organizacije (WHO), kao i drugih zemlja s dobro ustrojenim sustavom zaštite zdravlja, sigurnosti hrane, smatraju da unošenje malih količina kratkoročno ne predstavlja akutni rizik, ali kroz duže vrijeme unosa te male količine predstavljaju opasnost.

Na temelju poznatih podataka, smatra se da količina od 0,35 - 0,5 mg po kg tjelesne mase dnevno (TDI – toksični dnevni unos), unošena kroz cijeli život, neće prouzročiti posljedice na zdravlje. Ta toksikološka procjena količine melamina koji se može unositi dnevno koristi faktor sigurnosti 100 i odnosi se na sve dobne skupine ljudi. Količina označena zvjezdicom granica je sigurnosti unosa koji su postavili kanadski znanstvenici, dok je 0,5 mg po kg tjelesne mase postavljeno za EU. Za čovjeka težine od 75 kg to bi iznosilo 25,25 – 37,5 mg dnevno iz svih izvora.

Monaskus red - U nizu bojila koje se zlorabe u svrhu „nuđenja" ili prikazivanja boljeg izgleda nego što je, javljaju se i bojila koja nastaju kao produkt fermentacije kvasaca roda Monascus na riži kao podlozi. To su kvasci :

- *Monascus purpureus*
- *Monascus pilosus*
- *Monascus ruber*

Kao podloga se koristi polirana riža, koja se najprije potapa u vodu, nakon močenja sterilizira, inokulira čistom kulturom *Monscusa*, fermentira 7 dana na 25-35 °C, prosijava, melje, suši na 60°C, pasterizira, pakira i prodaje. U tome slučaju fermentirana riža sadrži i biomasu kvasaca iz roda *Monascus,* a iz biomase kvasaca roda *Monascus* mogu se izdvojiti čisti pigmenti crvene, narančaste i žute boje. Tako izdvojeni pigmenti koriste se u azijskim zemljama kao bojila za prehrambene proizvode. Odnedavno se koriste i u zemljama EU, ali je njihovo korištenje nelegalno i nije zakonski uređeno, ne samo s pozicije utvrđenih kriterija čistoće, nego i pozicije krivotvorenja hrane.

Kemijska su ispitivanja pokazala da laboratorijski uzgojene kulture *Monascus purpureus* DSM1379 fermentiraju rižu, stvarajući mikotoksin citrinin u količinama 600 - 800 mg/kg. U paralelnim istraživanjima, fermentirane riže s tržišta, nađene količine citrinina manje su od 50 mg/kg, što je i razumljivo, jer različiti tipovi proizvoda sadrže različitu količinu fermentirane riže pa time i bojila. Ipak, po nekim drugim svojstvima, može se zaključiti da su nuđeni proizvodi nestandardni po sastavu i načinu pripreme.

Kemijski naziv citrinina je (3R-trans)-4,6-dihidro-8-hidroksi-3,4,5-trimetil-6-okso-3H-2-benzopiran-karboksilna kiselina. Proizvode ga i razne vrste *Pencilliuma i Aspergillusa* koje onečišćuju hranu, a nađen je kod voća, povrća i naročito kikirikija. Čovjek oralnim putem unosi citrinin u organizam. U kontroliranim testovima na karcinogeno djelovanje kod muških je štakora nađeno da citrinin izaziva tumore na bubrezima, a kod nekih drugih pokusa na glodavcima i promjene na embrijima.

U pogledu kancerogenoga djelovanja na čovjeka, nema epidemiološki prijavljenih slučajeva.

Ipak, za razliku od mikotoksina koji nastaju u namirnici onečišćenjem s mikotoksikotvornim plijesnima, kvasac iz roda *Monascus* uzgaja se za namjerno dodavanje namirnicama, zbog bojenja (u zemljama izvan EU), a posebno dobro pročišćen koristi se u hrani za posebne prehrambene potrebe, kao „crvena riža".

Tablica 1 - *Vrste proizvoda i količine Monaskus red, fermentirane riže / bojila kojima se postiže očekivana boja*

Naziv proizvoda	*Preporučene količine u %*	**Naziv proizvoda**	*Preporučene količine u %*
Kobasica/šunka/meso	*0,005 - 0,2*	**morski proizvodi**	*0,1 - 0,2*
Sladoled	*0,02 - 0,1*	**Umak**	*0,02 - 0,1*
Koncentrat rajčice	*0,5 - 2*	**Đem/konfitura**	*0,02 - 3*
Curry /začin	*0,005*	**Slastice**	*0,001 - 0,005*
Sneck proizvodi	*0,02 - 0,1*	**Ferm. bean curd**	*0,2 - 2*
Pečena patka/pile	*0,5 -1*	**Crveno vino**	*0,2 - 1*
Voćni sokovi/pulpa	*0,002 - 0,005*	**Za umak pri kuhanju**	*0,5 - 2 žličice ili tabletice*

Bojila koja nastaju fermentacijom *Monascusa* na riži samo potvrđuju traženja proizvođača za manje skupim, ali atraktivnim bojilima iz kategorije „prirodnih bojila". Krivotvorenje hrane samim time se podrazumijeva, ali se može teško dokazati.

Metilensko žutilo *(Methyl yellow*, *C.I. 11020*) u začinima tipa curry - Belgijska agencija za sigurnost hrane (AFSCA/FAVV) je 2009. godine, tijekom rutinske provjere začina carry u prahu proizvođača Madras, Indija, našla nedopušteno bojilo metilensko žutilo (methyl yellow). Kemijski naziv metilenskoga žutila je 4-dimetilaminoazobenzen i koristi se i kao indikator koji pod određenim uvjetima mijenja svoju osnovnu boju, ukazujući na kraj kemijske reakcije. U začinima je nađeno 1,6 mg/kg ili 1600 μg/kg, dok je granica osjetljivosti metode 15 μg/kg. Metil žutilo potencijalni je kancerogen i mutagen, a količine koje su određene u začinima vrlo su male, kao i količina začina koja se upotrebljava.

Svrha dodavanja metilenskoga žutila je dobivanje atraktivne boje pri primjeni začina.

AFSCA (Agence federale pur la securite de la chaine alimentare) izjavila je da za potrošače koji su konzumirali curry s dodanim bojilom rizik akutne toksičnosti sigurno ne postoji, ali rizik kronične toksičnosti trebalo bi ipak pomnije istražiti, jer nije poznato od kada su navedeni proizvodi obojani metilenskim žutilom.

Povučeni su curryji koji su dodavani u Cayenne pepper trgovačke marke Delhaize robnoga lanca, ali i začinjeni proizvodi od piletine, paelje, crveni curry, neki riblji proizvodi, Topaz curry te Antarcticov Ciagalou curry.

Druga kancerogena bojila

Grupa Sudan bojila sastoji se od više crvenih bojila:

Sudan 1 (CI12055), Solvent yellow 14

Sudan 2 (CI 12140), Solvent Orange 7

Sudan 3 (CI26100), Solvent red 23

Sudan 4 (CI 26105), Solvent red 24

Ta grupa, zajedno s bojilima 4-(dimetilamino) azobenzen i Para Red (CI12070) (paranitraniline red - Pigment Red 1), spada u grupu sintetskih azo-bojila, topljivih u ulju.

Do 1956. godine neke su zemlje koristile navedena bojila za bojanje hrane, ali je, tijekom uspostave lista aditiva, temeljem toksikološke evaluacije, nađeno da ta bojila predstavljaju zdravstveni rizik i zabranjena su za korištenje u hrani. Raspadni produkti tih bojila kancerogeni su i teratogeni, a, prema IARC (International Agency for Research on Cancer), spadaju u treću kategoriju kancerogena.

Sudan bojila inače se koriste za bojenje sintetskih materijala, voskova, naftnih derivata, otapala, pasta za cipele i pasta za

parkete. Slijedom navedenoga, nisu na pozitivnoj listi aditiva EU. U svibnju 2003. identificirano je bojilo Sudan u hrani u Francuskoj (podaci AFSSA). Do kraja 2003. godine Europski brzi sustav uzbunjivanja (RASFF) dao je ukupno 119 obavijesti o nalazu spornoga bojila u uzorcima čili paprike u prahu, kao i u hrani koja je sadržavala čili. Tijekom 2004. godine brzi sustav uzbunjivanja za hranu i hranu za životinje (RASFF) izvijestio je o 282 uzorka hrane sa spornim bojilima, a 2005. godine o 70 uzoraka hrane. Zemlja proizvodnje čilija u prahu najčešće je Indija, a zemlje proizvodnje gotove hrane (umaci, mesni proizvodi i dr.) zemlje su EU.

Najčešće, sporni uzorci hrane su čili paprika u prahu, curry, umaci s čili paprikom u prahu, worchester umaci, umaci za pizzu, snack proizvodi okusa čilija pa sve do mesnih proizvoda u koje se dodaju mješavine začina.

Intenzitet boje začina čilija, kao i postojanost boje, vrlo je bitna za kupca. Neki proizvođači čilija, posebno iz Indije, koristili su sporna azo bojila za krivotvorenje, odnosno pojačanje boje proizvoda.

U cilju sprječavanja stavljanja hrane sa spornim bojilima u promet, donijete su odluke o mjerama za kontrolu nedopuštenoga bojila (Dir. 2003/460/EC; Dir. 2004/92/EC), ali se i danas, s vremena na vrijeme, nađu proizvodi, obično ljutog okusa, koji sadrže Sudane.

ZAKLJUČAK

Razne štetne tvari koje se mogu naći u hrani posljedica su prirodne interakcije pojedinih sastojaka u hrani, utjecaja okoliša i tehnologije, loše provedenoga tehnološkoga postupka, loše primijenjenih agrotehničkih mjera ili odabira loših sirovina. Zajedničko im je akutan ili kroničan utjecaj na zdravlje ljudi.

Krivotvorenje hrane je, za razliku od prethodnoga, osmišljena namjera korištenja sirovina koje su manje vrijedne, mijenjanja obilježja podrijetla, uporabe aditiva suprotno dopuštenome načinu i uporaba sirovina ili kemikalije koje su zabranjene za dodavanje hrani. Za razliku od drugih štetnih tvari koje se mogu naći u hrani, namjerno krivotvorenje posao je koji nekome donosi korist, a potrošaču može utjecati na zdravlje. U najvećem broju slučajeva krivotvorenja hrane može se slijediti tijek krivotvorenja i sumnjati ili ući u trag krivotvoriteljima s imenom i prezimenom.

Krivotvorenje se, temeljem nedefiniranja kategorija hrane, često ne može jasno prepoznati, a krivotvoritelji tu činjenicu koriste da bi „razvijali“ nove proizvode upitne prehrambene vrijednosti. Prehrambena vrijednost hrane glavni je čimbenik kada se procjenjuje prehrambeni profil hrane. Prehrambeno vrijedna hrana donosi organizmu potrebne sastojke koji utječu na metabolizam čovjeka, dajući mu sve ili najviše od potrebnoga. Kada se prehrambeno vrijedni sastojci mijenjaju manje vrijednim ili čak bezvrijednim sastojcima, moguć je utjecaj na zdravlje potrošača. Ako su punovrijedni sastojci zamijenjeni štenim sastojcima, tada je zdravlje potrošača sigurno ugroženo.

Danas zdravstvena statistika upozorava na porast broja pretilih osoba, porast kardiovaskularnih bolesti, bolesti probavnoga trakta, što ima za posljedicu porast dijabetesa tipa 2, moždanih i srčanih udara, pojave karcinoma. Jedan od čimbenika je hrana koju jedemo, kao i prehrambene navike i kretanje. No, ako je hrana koju jedemo manje vrijedna, što se postiže krivotvorenjem i proizvodnjom hrane lošega prehrambenog profila, tada je ljudima koji njeguju prehrambene navike i kretanje teško prepoznati ili odabrati.

Dakle, potencira se problem sigurnosti hrane s pozicije onečišćivača i pesticida, a zdravstvena ispravnost hrane služi kao Trojanski konj, koji u svojoj utrobi nosi razarače u obliku loše kakvoće hrane, u najvećoj mjeri posljedice krivotvorenja hrane. Jasnije, hrana koja se nalazi na stolu može biti zdravstveno ispravna, bez onečišćivača i pesticida, mikrobiološki čista, a da isto tako putem sastava i osnovnih sastojaka štetno djeluje na zdravlje ljudi.

LITERATURA

Calvo C.; A. Salvador (2002): Comparative study of the colorants monascus and cochineal used in the preparation of gels made with various gelling agents Food Hydrocolloids, Vol. 16, Issue 6, 523-526.

Chung K.T; G. E .Fulk; A .W. Andrews (1981): Mutagenicity testing of some commonly used dyes, Appl Environ Microbiol., 42(4): 641–648.

Food Standards Agency (2007): Report of the Sudan I Review Panel, (http://www.food.gov.uk/multimedia/pdfs/sudanreview.pdf

Lasztity R.; M. Petro-Turza; T.Foldesi (2004); History of food quality standards, in Food Quality standards, in Encyclopedia of Life Support System (EOLSS), Developed under the Auspice of the UNESCO, Eolss Publishers, Oxford, UK (http:// www.eolss.net)

Marjanović B.; M.Laušić, ; S.Peter (2008): Jeste li sigurni da ste sigurni?, Mozaik knjiga, 251.

Ministarstvo poljoprivrede, ribarstva i ruralnog razvoja (2007): Zakon o hrani, čl. 94, str. 42.

Serdar M.; M.Katalenić (2006): Optimalna količina aditiva u mesnim proizvodima, Meso, Vol VII, No2, 78-85.

Tarnavolgyi G. (2003); Analysis of Consumers' Attitudes Towars Food Additives Using Focus Group Survay, Agiculture Conspectus Scinetificus, Vol.68, No.3.(193-196).

Wison B.(2008); The Dark History of Food Fraud From Poisoned Candy to Counterfeit Coffee, Princeton University Press, Princeton,USA, 1- 364.

FIZIKALNE OPASNOSTI U HRANI

prof. dr. sc. Tomislav Klapec

Fizikalni su onečišćivači primjese i onečišćenja u hrani koji uključuju komadiće stakla, plastike, gume, metala (od sačme u ustrijeljenim životinjama do vijaka i sličnih dijelova procesne opreme), kosti, tkanine, drvo, kamen, kukce, male životinje, hrđu itd. Najčešće u hranu dospijevaju nenamjerno, ali mogu biti i namjerno dodavani, u svrhu patvorenja ili sabotažom od strane zaposlenika, pri čemu narušavaju estetiku proizvoda i/ili su izvor opasnosti za potrošača. Ponekad i sama namirnica, temeljem svojih dimenzija i fizikalnih svojstava, može predstavljati opasnost.

IZVORI U HRANI

Strana se tijela mogu pronaći u svim vrstama hrane. Računajući udjele opasnosti u hrani i krmivima na području EU (tzv. RASFF obavijesti u četverogodišnjem razdoblju, 2003.-2007.), utvrđen je ukupni doprinos fizikalnih opasnosti od 1%. Iako ozbiljni slučajevi kontaminacije nisu česti, mogu, pak, rezultirati teškim, kratkoročnim i dugoročnim ekonomskim posljedicama za proizvođača, ukoliko uslijedi povlačenje proizvoda s tržišta. Najčešće pritužbe i problemi vezani su uz komadiće plastike i stakla (otprilike po 40%) te metalna onečišćenja (13%). Udio proizvoda koji predstavljaju opasnost gušenja, u gore spomenutome četverogodišnjem periodu, iznosio je 23% i odnosio se uglavnom na slatkiše. Primjerice, želirani slatkiši, npr. tzv. jelly mini-cups (Slika FOp01), na bazi konjaka (popularna dalekoistočna biljka *Amorphophallus konjac*), zabranjeni su u EU 2002. godine, zbog zabilježenih slučajeva gušenja djece i starijih osoba, od kojih je nekolicina završila kobno.

Upravo su se dimenzije tih proizvoda, u kombinaciji s povećanom tvrdoćom i smanjenom topljivošću želatine od konjaka, pokazali problematičnim. Nakon slatkiša, najčešći izvori u hrani fizikalnih onečišćivača bila su složena jela, začini i bezalkoholna pića.

Ponekad se u konzervama s morskom ribom (naročito losos) i školjkašima mogu pronaći kristali koji podsjećaju na staklo. Riječ je o bezopasnome mineralu struvitu (amonijmagnezij



Slika FOp01 *– Želirani slatkiši koji su izazvali više smrtnih slučajeva gušenjem*

fosfat), koji nastaje spontano iz sastojaka konzerve.

ZDRAVSTVENI RIZICI

Ozljede i druge štetne posljedice ovise o svojstvima i veličini materijala te tipu namirnice. Praćenjem ozljeda izazvanih stranim primjesama tijekom gotovo tri desetljeća, FDA je uočila da jedino tvrde i oštre čestice promjera između 7 i 25 mm mogu biti opasne. Čestice veće od 25 mm dovoljno su velike i uočljive te su male šanse da ih potrošač proguta. Potencijalni izvori u hrani opasnosti, prvenstveno za dojenčad i starije osobe, tvrde su i oštre primjese promjera 2-7 mm, uz mogućnost porezotina, oštećenja zuba, gastrointestinalnih trauma (perforacija) i/ili izvora infekcija itd. Sposobnost izazivanja gušenja djece ispod tri godine testira se posebnom procedurom s cilindrom (promjera 31,7 mm, dužine 57,1 mm). Ukoliko proizvod ili dio proizvoda namijenjenoga djeci do tri godine starosti ispunjavaju cilindar koji dimenzijama odgovara grlu djeteta te dobi, proizvod se povlači s tržišta.

Neizravna opasnost od fizikalnih onečišćenja u hrani posljedica je unosa kemijskih onečišćivača (npr. komadićima procesne opreme s hidrauličkim uljem) ili zbog uvođenja i/ili podržavanja bioloških opasnosti. Primjesama se mogu unijeti opasni mikroorganizmi u namirnicu ili komadići izolacije u ambalažnome materijalu mogu smanjiti učinkovitost termičke sterilizacije.

Najosjetljivija na fizikalne opasnosti su mala djeca (naročito ona do tri godine starosti) te starije osobe. Procijenjeno je da oko 80% svih potencijalno štetnih ingestija stranih tijela iz hrane otpada na djecu i da će do 5% istih izazvati ozljedu.

STRATEGIJE SMANJENJA RIZIKA

Hrvatskim Zakonom o hrani izrijekom su spomenute fizikalne opasnosti te odgovarajućim pravilnicima i normama detaljnije regulirano ispitivanje sukladnosti propisanim zahtjevima kakvoće.

Proizvođači moraju uključiti metode sprječavanja kontaminacije sirovina i namirnice, pri čemu se to najučinkovitije postiže primjenom dobre proizvođačke prakse i prepoznavanjem kritičnih točaka u proizvodnome procesu uz HACCP pristup. Jedinične operacije, npr. u preradi voća i povrća, trebaju biti u mogućnosti ukloniti nenamjerne strane primjese, poput kamenja, korova, kukaca i sl. Dodatni razlog je i zaštita procesne opreme, koja oštećenjem može povećati vjerojatnost fizikalnoga onečišćivanja. U tome je smislu nužno i redovito preventivno održavanje opreme. Osmišljavanjem odgovarajućega načina distribucije i skladištenja proizvoda, može se isključiti mogućnost onečišćenja u tim stadijima proizvodnje. Minimalna je mogućnost onečišćenja hermetički zatvorenoga proizvoda. Sabotaže zaposlenika kontroliraju se dobrim upravljanjem i obrazovanjem o pravilnome rukovanju hranom i HACCP načelima, uz osvještavanje činjenice da je sigurnost hrane obveza svih i da se mogući propusti mogu odraziti na samo poslovanje tvrtke i radna mjesta. Preporučuje se da plastične vrećice ili zavoji koje imaju zaposlenici budu intenzivnih boja, da se lakše uoče u proizvodu, ukoliko u njemu završe. Nezaštićeni izvori svjetla, trebaju biti zabranjeni u pogonu, zbog mogućnosti rasprskavanja stakla žarulje. Također, sitni predmeti (olovke, termometri itd.) ne bi se trebali unositi u pogon ukoliko nisu doista nužni. Način čišćenja pogona,

ovlašćivanje radova u pogonu te rukovanje i smještanje otpadaka od ambalaže i sl. još su neki od brojnih načina nadzora zagađenja. Strateška procjena stanja kod razvoja i primjene odgovarajućega preventivnoga HACCP programa trebala bi uključivati:

- procjenu sustava nadzora štetnika, procjenu opreme za uklanjanje fizikalnih onečišćivača, opće stanje pogona i njegovo održavanje te načine zaprimanja sirovina i distribucije gotovog proizvoda,
- pregled ambalažnoga materijala i načina rukovanja njime, naročito ako je riječ o staklu,
- pregled poljoprivrednih postupaka (ako je primjenjivo),
- pregled navika i rada zaposlenika, uključujući zaposlene na održavanju opreme,
- evaluaciju ambalažiranoga proizvoda, uz provjeru hermetičnosti i
- pregled evidencije žalbi potrošača, zbog uvida u moguće prijave ozljeda.

Tijekom vremena razvijeno je niz domišljatih i učinkovitih metoda detekcije i izdvajanja stranih materijala iz hrane. Tri se glavne metode koriste u isključivanju neželjenih fizikalnih onečišćivača: ručna provjera i odvajanje, separacijske tehnike te automatska detekcija i odbacivanje. Većina prerađivača i dalje koristi ljudsku radnu snagu, iako povećanjem kapaciteta raste i primjena metoda iz druge dvije skupine za dodatnu učinkovitost i sigurnost.

Separacijske tehnike podrazumijevaju razdvajanje na temelju različitih fizikalnih ili kemijskih svojstava, kao što su oblik, veličina, masa, sposobnost plutanja, aerodinamički otpor, magnetska propusnost itd. Tehnike koje se koriste su prosijavanje, filtracija, flotacija, membranske tehnike, magnetska separacija, primjena aeroklasifikatora i dr.

Detekcijske se tehnike baziraju na uočavanju razlike između strane tvari i sirovina / hrane, što aktivira tzv. mehanizme odbacivanja (ručni ili automatizirani, npr. foto okidači, poluge, zračne mlaznice, povratni transporteri itd.). Detektori metala uklanjaju strane tvari od željeza, nehrđajućega čelika, bronce, olova i aluminija itd., te, osim samoga metala, njegove magnetske permeabilnosti i električne vodljivosti, na učinkovitost utječu svojstva samoga proizvoda, okoliš detektora i dr. Primjena strojnoga vida (mjerenjem reflektiranoga vidljivoga, ultraljubičastoga, infracrvenoga ili fluorescentnoga zračenja) u detekciji korisna je zbog primjenjivosti na komadiće plastike, gume ili stakla. Opsežnim programiranjem, uređaji koji rade na tome načelu automatizirano će prikupljati i obrađivati sliku dobivenu kamerom, uz kriterije, poput boje (Slika FOp02; izvor: USDA ARS), oblika, veličine, prisutnosti, orijentacije itd. Neispunjenje programiranih kriterija pokreće odbacivanje segmenta proizvoda na pokretnoj traci.



Slika FOp02 *– Primjena strojnoga vida u detekciji fizikalne i ine kontaminacije*

Još jedna tehnika rastuće popularnosti, a i primjenjivosti, zbog sve niže cijene, su detektori rendgenskim zračenjem. Mogu se koristiti za nadzor materijala u cijevima ili gotovoga proizvoda u ambalaži (Slika FOp03). Osim metala, kosti i kamena, detektiraju i gumu, staklo, kosti i plastiku visoke gustoće.



Slika FOp03 *– Detektori rendgenskim zračenjem mogu pomoći u otkrivanju onečišćivača u hermetički zatvorenim konzervama*

Nove detekcijske tehnike, poput primjene mikrovalova, ultrazvuka, lasera, magnetske rezonancije, odziva zvučnog impulsa, i sl., pokazale su se primjenjivim u pokusnim uvjetima. Treba imati na umu da prije industrijske primjene moraju proći početnu procjenu, stalne provjere tijekom rada i promjena postupka proizvodnje i dr., da bi bile doista učinkovite.

LITERATURA

Bowser T: Metal detectors for food processing. Food and Agricultural Products Center, Oklahoma State University. http://www.fapc.okstate.edu/files/factsheets/fapc105.pdf [22.04.2010.]

European Commission: Commission decision of 27 March 2002 suspending the placing on the market and import of jelly confectionery containing the food additive E 425 konjac. Official Journal L 084, P. 0069 – 0070, 2002.

Hrvatski sabor: Zakon o hrani. Narodne novine 46/07, 2007.

Kleter GA, Prandini A, Filippi L, Marvin HJP: Identification of potentially emerging food safety issues by analysis of reports published by the European Community's Rapid Alert System for Food and Feed (RASFF) during a four-year period. Food and Chemical Toxicology 47:932-950, 2007.

Kurosawa T, Hosotani A, Matsumoto H, Ohmiya T, Horikoshi M, Kanazawa M, Katto M, Kubodera S, Kurosawa K: Novel laser detection system of foreign materials in food. The Review of Laser Engineering Suppl. 1258-1260, 2008.

Olsen AR: Regulatory action criteria for filth and other extraneous materials I. Review of hard or sharp foreign objects as physical hazards in food. Regulatory Toxicology and Pharmacology 28:181-189, 1998.

Peariso D: Fine-tuning your foreign material control investment. Food Safety Magazine August/September, 2005.

Stier RF: The dirty dozen: Ways to reduce the 12 biggest foreign materials problems. Food Safety Magazine April/May, 2003.

US Consumer Products Safety Commission: Small parts regulations. Toys and products intended for use by children under three years old. 16 C.F.R. Part 1501 and 1500.50-53, 2001.

United States Department of Agriculture, Agricultural Research Service: Machine vision sees the food contaminants we can't see. Agricultural Research, USDA ARS, 2002. http://www.ars.usda.gov/is/AR/archive/aug02/food0802.htm [22.04.2010.]

Zhao B, Basir OA, Mittal GS: Detection of metal, glass and plastic pieces in bottled beverages using ultrasound. Food Research International 36:513-521, 2003.

RJEČNIK KORIŠTENIH POJMOVA I KRATICA

acidofili – mikroorganizmi koji zahtijevaju niske pH vrijednosti.

Acceptable Daily Intake – (ADI) prihvatljivi dnevni unos.

adhezija – povezivanje dvaju tijela međuslojnim silama ili mehaničkim blokiranjem u mikrometarskome ili manjem mjerilu.

ADI (prihvatljivi dnevni unos) – je količina nekog aditiva koji se može unositi u organizam hranom ili vodom svaki dan tijekom cijeloga životnoga vijeka, bez osjetnoga utjecaja na zdravlje. ADI se izražava u mg/kg tjelesne mase, a kao standard uzima se čovjek od 60 kg.

ADI nije određen – odnosi se na aditive s vrlo niskom toksičnošću, koji, na osnovi dostupnih podataka (kemijskih, biokemijskih, toksikoloških i drugih) te ukupnoga dnevnoga unosa s obzirom na količinu koja se dodaje hrani da bi postigla željeni učinak, ne predstavljaju opasnost za zdravlje. Upravo zbog navedenoga, ADI ili preporučeni dnevni unos ne izražava se numeričkom vrijednosti. Također, pri tome se mora poštovati uvjet da se takav aditiv koristi prema načelu dobre proizvođačke prakse, tehnološke učinkovitosti u najmanjoj količini kojom se postiže željeni učinak, kao i na način da ne utječe na kvalitetu i prehrambene karakteristike hrane.

ADI prihvatljiv – odnosi se na uporabu aditiva u samo nekim prilikama, kada njegovo prisustvo ne predstavlja toksikološku prijetnju ili kada je unos samoodređen tehnološkim ili senzorskim razlozima.

aerobi – organizmi koji za svoj rast trebaju kisik.

AF – aflatoksin**,** mikotoksin, sekundarni produkt nekih toksikotvornih plijesni.

aktivitet vode (a_w – vrijednost) – količina slobodne vode u okolišu potrebna mikroorganizmu za obavljanje metaboličkih reakcija.

akutna bolest – bolest kod koje se simptomi javljaju u kratkome vremenu.

akutna toksičnost – otrovanje u kojem se simptomi brzo pojavljuju i traju kratko.

ALARA - *as low as reasonably achievable* – što je niže moguće u okviru mogućnosti, granica koja se koristi za tvari koje se ne bi trebale nalaziti u hrani, ali je njihovu prisutnost nemoguće spriječiti, a zbog štetnosti nije moguće postaviti stvarnu granicu.

Amesov test - brz i jednostavan laboratorijski test za istraživanje sposobnosti tvari da izazovu oštećenja gena koja rezultiraju mutacijama. Istraživanje se provodi na nekoliko mutiranih bakterijskih sojeva *Salmonella typhimurium*.

antimikrobni agens – kemijski spoj koji razara patogene mikroorganizme.

antiseptik – kemijski agens za dezinfekciju; za suzbijanje ili sprječavanje rasta mikroorganizama.

apoptoza – programirana stanična smrt; zbog prevelikog opterećenja stanica, može pokrenuti slijed reakcija koje rezultiraju samouništenjem, odnosno fragmentacijom stanice, jezgre i same DNA.

ASP – Amnesic Shellfish Poisoning (Amnesičko otrovanje školjkašima).

ATA – alimentarna toksička aleukija**,** bolest prouzročena T-2 i HT-2 toksinima plijesni iz roda *Fusarium.*

ATP - adenozin-trifosfat – glavno spremište slobodne energije u stanici.

BADGE – bisfenol A diglicidil eter.

BBP – butilbenzil –ftalat.

BEN – Balkanska endemska nefropatija, endemska, teška, kronična obostrana bolest bubrega.

BFDGE – bisfenol F diglicidil eter.

BHET – (bis-(2hidroksi-etil)tereftalat).

bioakumulacija – svojstvo tvari da se ulaskom u žive organizme trajno ugrađuju i nakupljaju u staničnim tkivima te se, ulaskom u lance, prehrane.

biogeni elementi – kemijski elementi koji ulaze u sastav životnih makromolekula te izgrađuju živa bića.

biosinteza – proizvodnja kemijskih tvari tijekom metaboličkih aktivnosti mikroorganizama.

BPA – bisfenol A.

BPF – bisfenol F.

CFU – Colony Forming Units (broj mikroorganizama koji tvore kolonije; broj poraslih kolonija).

čista kultura – mikrobna kultura koja sadrži stanice iste vrste.

citokrom P450 – je široko rasprostranjena obitelj monooksigenaza (kod ljudi nađeno oko 50 izoenzima), a kataliziraju više od 60 vrsta reakcija. Aktivno sudjeluju u prvoj fazi biotransformacije ksenobiotika.

citotoksičnost – smrt stanice.

citotoksini – tvari koje oštećuju stanice.

citrinin – mikotoksin, nefrotoksin; sekundarni produkt plijesni vrsta iz roda *Penicillium.*

CP – ciguatera poisoning (ciguatera otrovanje).

curing – proces otvrdnjavanja u polimerizaciji.

DA – domoic acid (domoična kiselina), neurotoksin.

Dalton – atomska jedinica mase.

DAS – diacetoksiscirpenol, mikotoksin iz skupine trihotecena.

DBP – dibutil-ftalat.

DBS – di-butil-sebacat.

DEHA – di-(2-etil-heksil)-adipat.

dehidratacija – uklanjanje vode; sušenje.

DEHP – Di-(2-etil-heksil)-ftalat (*engl.di-ethylhexyl phthalate)*.

DEP – dietil-ftalat.

dezinfekcija – kemijska ili fizikalna obrada površina zbog uklanjanja ili ubijanja mikroorganizama.

dezinficijens – kemijski agens za dezinfekciju.

DIDP – di-izodecil ftalat.

difuzija – proces prodiranja čestica jedne tvari među čestice druge tvari, zbog nasumičnoga, termičkoga gibanja.

dimorfizam – postojanje organizma u dva različita struktur-na oblika.

dinoflagelati – alge iz razreda *Pyrrophycophyta.*

DINP – di-izononil-ftalat.

DMP – dimetil-ftalat.

DNK – dezoksiribonukleinska kiselina; tip nukleinske kiseline koji se nalazi u stanicama.

DNOP – di-N-oktil- ftalat.

dodatak, aditiv *(eng. additive)* - tvar koja se dodaje polime-ru.

DON – deoksinivalenol, mikotoksin iz skupine trihotecena.

DPP – vidi: GMP.

DSP – Diaretic Shellfish Poisoning (dijaretičko otrovanje školj-kašima).

EFSA – *European Food Safety Authority* – europska agencija za sigurnost hrane, čiji je cilj procjena svih rizika vezanih uz prehrambeni lanac. Daje savjete zakonodavnoj vlasti EU na temelju znanstvenih činjenica, a, kroz komunikaciju s javno-sti, nastoji podići javnu svijest o sigurnosti hrane.

egzotoksini – proteinski otrovi koje izlučuje živa stanica.

eksponencijalna faza rasta – faza maksimalnoga i stalnoga rasta; logaritamsko povećanje broja u populaciji mikroorga-nizama.

ekstremni halofili – organizmi koji zahtijevaju velike kon-centracije NaCl.

emisija – ispuštanje ili istjecanje tvari u tekućem, plinovitom ili čvrstome stanju, i/ili ispuštanje energije (toplina, zračenje, buka, vibracije, svjetlost) te ispuštanje organizama, iz pojedi-nog izvora u okoliš, nastalo kao rezultat čovjekovih djelatno-sti, kao i mikrobiološko onečišćivanje okoliša.

endokrini „disruptor“ – *„prekidač“ (engl. Endocrine Disrup-tor)* - pojedine kemijske tvari, bilo prirodne ili sintetske, koje mogu djelovati na endokrine žlijezde, hormone ili na mjesta svoga djelovanja – ciljna tkiva.

endotoksini – lipopolisaharidi koji se odvode od staničnih stijenki gram-negativnih bakterija.

enzim – protein koji katalizira kemijske reakcije u živom or-ganizmu.

ESBO – epoksidirano sojino ulje.

etiologija – proučavanje uzročnika bolesti.

eukarioti – stanični organizmi: alge, gljive, protozoe, biljke, životinje.

eukariotske stanice – stanice s pravom jezgrom i organela-ma omeđenima membranom.

fakultativni anaerobi – organizmi koji mogu rasti u prisut-nosti ili u nedostatku slobodnoga kisika.

FAO – *Food and Agriculture Organization of the United Nations* – Organizacija Ujedinjenih naroda za hranu i poljoprivredu vodi međunarodnu brigu za smanjenje gladi u svijetu. Služi i kao izvor znanja i informacija vezanih uz hranu i poljoprivre-du. Pomažu zemlje u razvoju i tranziciji, da bi unaprijedili po-ljoprivredu, šumarstvo i ribarstvo, kako bi se osigurala dobra i sigurna prehrana za sve.

FB_1 – mikotoksin, fumonizin B_1.

FDA – *U. S. Food and Drug Administration* - američka uprava za hranu i lijekove odgovorna je za zaštitu javnoga zdravstva, osiguravajući sigurnost lijekova (humanih i veterinarskih), bioloških proizvoda, medicinskih uređaja, hrane, kozmetike, duhana i uređaja koji emitiraju zračenje. Također, približava javnosti točne informacije o zdravstvenoj ispravnosti hrane i lijekova, temeljene na znanstvenim istraživanjima.

fikologija – znanost koja se bavi proučavanjem algi.

filamentozne gljive – gljive s razvijenim hifama i micelijem (plijesni).

Food and Agriculture Organization of the United Nations – vidi: *FAO*.

fosfaturija – izlučivanje soli fosfora urinom.

fumonizini – mikotoksini, sekundarni produkti plijesni *Fusarium moniliforme*.

fungicidi – kemijski spojevi koji ubijaju gljive.

fungistatici – kemijski ili fizikalni agensi koji sprječavaju rast i razmnožavanje gljiva.

***Fusarium* spp**. – toksikotvorne vrste plijesni, česti onečišćivači žitarica.

GAP – Good Agricultural Practices (Dobra poljoprivredna praksa).

GC-FID – plinska kromatografija s plameno ionizacijskim detektorom.

GC-MS – plinska kromatografija s detektorom masa.

GC-MS-PYRO – plinska kromatografija s detektorom masa i pirolitičkom jedinicom.

GC – plinska kromatografija.

generacijsko vrijeme – vrijeme potrebno da se broj mikroorganizama u populaciji udvostruči.

germicid – kemijski agens koji ubija mikroorganizme.

globalna migracija – predstavlja ukupnu količinu tvari koja može prijeći iz ambalaže u hranu, odnosno modelnu otopinu koja simulira hranu.

glukozurija – prisutnost veće količine glukoze u urinu.

GMP – Good Manufacturing Practices (Dobra proizvođačka praksa).

granična vrijednost emisija – propisana je vrijednost, koncentracija i/ili razina emisije, izražena u posebnim pokazateljima, koja u jednom ili tijekom više vremenskih razdoblja ne smije biti prekoračena.

HACCP – Hazard Analysis Critical Control Point (Analiza opasnosti kritičnih kontrolnih točaka) je sustav koji identificira moguće opasnosti (biološke, kemijske i fizičke) koje mogu utjecati na sigurnost hrane i korake u procesu, u kojima je moguće provoditi mjere za kontrolu tih opasnosti.

HCl – klorovodična kiselina.

hindered amine – stabilizatori na temelju tercijarnih amina.

hipospadija – prirođeni poremećaj razvoja muškoga spolnomokraćnoga sustava, kod kojega se vanjski otvor mokraćne cijevi ne nalazi na vrhu penisa.

homeostaza – održavanje stalnih fizioloških uvjeta u unutarnjoj okolini stanice, koje osiguravaju mehanizmi enzimske, hormonske i živčane prirode, a omogućuje normalan metabolizam (izmjenu tvari i energije), normalno korištenje kisika iz atmosfere, dovoljnu uhranjenost i pravilno izlučivanje otpadnih produkata.

HPLC – tekućinska kromatografija visoke djelotvornosti.

IARC – *International Agency for Research on Cancer* (Međunarodna agencija za istraživanje karcinoma) dio je WHO-a, ima vodeću ulogu u koordinaciji istraživanja o uzrocima raka, a tvari dijeli u 5 kategorija: grupa 1 – karcinogeno za ljude; gru-

pa 2A – vjerojatno karcinogeno za ljude; grupa 2B – moguće karcinogeno za ljude; grupa 3 – neklasificirano kao karcinogeno za ljude; grupa 4 – vjerojatno nekarcinogeno za ljude.

imisija – koncentracija tvari na određenome mjestu i u određenome vremenu u okolišu.

industrijska nesreća – događaj koji je posljedica nekontroliranoga slijeda događanja u tijeku neke radnje ili aktivnosti u postrojenju, tijekom proizvodnje i/ili uporabe proizvoda, skladištenja i/ili rukovanja proizvodom ili odlaganja otpada.

infekcija – prodor, naseljavanje i razmnožavanje patogenih mikroorganizama u/na domaćina.

infekcijska doza – broj patogena koji su izazvali infekciju.

inhibicija – sprječavanje rasta ili razmnožavanja mikroorganizama.

inhibitori – tvari koje suzbijaju ili zaustavljaju kemijske aktivnosti.

inkubacija – održavanje kontroliranih uvjeta zbog postizanja optimalnoga rasta; vremenski razmak između inficiranja i pojave simptoma bolesti.

inokulacija – unošenje mikroorganizama u hranjivu podlogu ili domaćina.

interferirati – utjecati na što ili miješati se s nečim.

intoksikacija – otrovanje.

ITX – izopropil-tioksanton.

Jodni broj – karakterizira prisutne nezasićene (dvostruke) veze u masnim kiselinama, odnosno predstavlja masu joda koja je potrebna za adiciju na sve dvostruke veze u 100 g masti ili ulja. Što je jodni broj veći, to je više nezasićenih masnih kiselina.

kakvoća okoliša - stanje okoliša i/ili sastavnica okoliša, koje je posljedica djelovanja prirodnih pojava i/ili ljudskoga djelovanja, izraženo morfološkim, fizikalnim, kemijskim, biološkim, estetskim i drugim pokazateljima.

kancerogene kemikalije – tvari i pripravci koji nakon udisanja, gutanja ili prolaskom kroz kožu mogu izazvati rak ili povećati učestalost njegove pojave.

karcinogeni – agensi koji prouzročuju karcinom.

kemikalije – tvari i pripravci.

kemikalije opasne za okoliš – tvari i pripravci koji zbog svojih svojstava, količine i unošenja u okoliš mogu biti štetni za zdravlje ljudi, biljni i životinjski svijet, odnosno biološku i krajobraznu raznolikost.

kompozit – višekomponentni materijal sastavljen od više različitih (neplinovitih) faznih domena, a barem jedna vrsta fazne domene je kontinuirana faza.

kontaminacija – prisutnost ili unošenje neželjene čvrste, tekuće ili plinovite tvari u materijalu ili okolišu i neželjenih mikroorganizama u mikrobiološkoj kulturi ili sterilnome materijalu.

kontaminant – vidi: onečišćujuća tvar.

kopolimerizacija – ugradnja više različitih monomera u istu molekulu.

lag-faza – razdoblje nakon inokulacije hranjive podloge, u kojem se ne povećava broj mikroorganizama.

laminat – višeslojni materijal. Slojevi se razlikuju po sastavu, profilu sastava ili anizotropijom svojstava.

latentan – prikriven; prisutan, ali ne u vidljivom obliku.

LC-MS -tekućinska kromatografija s masenim detektorom.

LD_{50} (lat. Dosis lethalis) – koncentracija antimikrobnog agensa, koja ubija 50% populacije.

LEM – leukoencefalomalacija; bolest u kopitara izazvana fumonizinom $B_{1.}$

letalna doza – koncentracija otrova koja prouzročuje smrt organizma.

lipofilnost – svojstvo nekih spojeva da se lako otapaju u uljima i masti.

lišajevi – skupina složenih organizama u simbiotskoj zajednici (gljiva s algom).

liziranje – razgradnja, cijepanje.

LOD – granica detekcije.

log – faza – razdoblje bakterijskoga rasta, logaritamskoga povećanja broja stanica.

Maillardova reakcija – je neenzimska kemijska reakcija kod koje aminokiseline (amino skupine) reagiraju s reducirajućim šećerima (karbonilne skupine), čime nastaju N-glikozilamini, pa Amadorijevi produkti i, u konačnici, AGE produkti (advanced glycation endproducts – konačni produkti uznapredovale glikacije). Nastali heterociklički spojevi smeđe su boje pa se zato to još naziva i reakcija neenzimskoga posmeđivanja.

maksimalna dopuštena koncentracija (MDK) – maksimalna koncentracija pojedinog onečišćivača ili grupe onečišćivača koja se ne smije premašiti unutar cjeline površinske vode, s ciljem izbjegavanja ozbiljnih nepovratnih kratkoročnih posljedica za ekosustave.

MDA - 4,4' – metilendianilin.

MDI - 4,4' – metilendianilin izocijanat.

medij – tekuća ili čvrsta hranjiva podloga - osnova rasta i razmnožavanja mikroorganizama.

metaboliti – proizvodi metabolizma mikroorganizma.

metabolizam – suma svih kemijskih reakcija koje se odvijaju u stanici, zbog osiguranja životno važne energije.

mezofili – mikroorganizmi koji rastu u temperaturnome području između 20°C i 45°C.

MHET – mono-hidroksi-etilen-tereftalna kiselina.

micelij – mreža hifa, fungalnih filamenata.

mikologija – znanost koja se bavi proučavanjem gljiva.

mikotoksikoze – otrovanja prouzročena fungalnim otrovima (mikotoksinima).

mikotoksini – toksičke tvari koje proizvode gljive (aflatoksini, ergot-alkaloidi...).

mikoze – bolesti koje prouzročuju gljive.

mikrobiocid – agens koji razara ili ubija mikroorganizme.

mikrobiostatik – kemijski agens koji inhibira rast mikroorganizama.

mikrogram – µg je oznaka za jedinicu mase i iznosi 10^{-6}

modelna otopina – otopina koja simulira hranu (kisela, masna neutralna).

moniliformin – mikotoksin i fitotoksin, metabolit plijesni *Fusarium moniliforme*.

mutagene kemikalije – tvari i pripravci koje, nakon udisanja, gutanja ili prolaskom kroz kožu, mogu prouzročiti nasljedna genetska oštećenja ili značajno povećati njihove pojave.

nanogram – ng je oznaka za jedinicu mase i iznosi 10^{-9}

NDK (najveća dopuštena količina) – odnosi se na količinu aditiva, a izražava se u mg/kg obroka pripremljenoga za konzumaciju. Određena najveća dopuštena količina odnosi se na količinu kojom se postiže tehnološki učinak aditiva, a koja ujedno ne utječe na povećanje ADI-ja u ujednačenoj dnevnoj prehrani.

nerazgradljivost – svojstvo neke tvari da se sporo razgrađuje ili uopće ne razgrađuje u vodama.

NIAS – nenamjerno dodane supstancije (*eng. NIAS Not Intentionally Added Substances*).

NIV – nivalenol, mikotoksin iz skupine trihotecena.

NOEL – (*eng. No Observed Effect Level*) doza koja ne prouzročuje statistički ili biološki značajno povećanje frekvencije ili jačine bilo kojega efekta.

NSP – Neurotoxic Shellfish Poisoning (neurotoksično otrovanje školjkašima).

nutrijent – tvar koja predstavlja osnovu rasta organizma.

onečišćavanje okoliša – promjena stanja okoliša, koja je posljedica nedopuštene emisije i/ili drugoga štetnoga djelovanja, ili izostanaka potrebnoga djelovanja, ili utjecaja zahvata koji može promijeniti kakvoću okoliša.

onečišćivač – svaka fizička i pravna osoba, koja, posrednim ili neposrednim djelovanjem ili propuštanjem djelovanja, prouzročuje onečišćivanje okoliša.

onečišćujuća tvar – tvar ili skupina tvari, koje zbog svojih svojstava, količine i unošenja u okoliš, odnosno u pojedine sastavnice okoliša, mogu štetno utjecati na zdravlje ljudi, biljni i/ili životinjski svijet, odnosno biološku i krajobraznu raznolikost.

opasna tvar – propisom određena tvar, mješavina ili pripravak, koji je u postrojenju prisutan kao sirovina, proizvod, nusproizvod ostatak ili međuproizvod, uključujući i one tvari za koje se može pretpostaviti da mogu nastati u slučaju nesreće.

oporaba – ponovna uporaba.

OTA – okratoksin A, mikotoksin koji proizvode vrste iz roda *Penicillium.*

otrovne kemikalije – tvari i pripravci koji kod gutanja, u dodiru s kožom i udisanjem malih količina mogu prouzročiti smrt ili vrlo teška akutna ili kronična oštećenja zdravlja.

PA – poliamid.

PAA – primarni aromatski amini.

PAT – patulin, mikotoksin, nezasićeni lakton kojeg proizvodi plijesan *Penicillium notatum.*

PCR – *polymeraze chain reacion* – lančana reakcija polimerazom laboratorijska je metoda kojom se umnožava odlomak DNA poznate sekvence (replikacija sekvence). Usporedbom s referentnim standardom, možemo dokazati prisutnost ili odsutnost određenog organizma ili samo odsječka genoma.

PE- HD - polietilen visoke gustoće.

PE – polietilen.

PE-LD – polietilen niske gustoće.

PE-LLD – linearni polietilen niske gustoće.

PEN – poli(etilen-naftalat).

penicilinska kiselina – produkt metabolizma plijesni *Penicillium puberlum.*

PET – poli(etilen-tereftalat).

pH – negativni logaritam koncentracije vodikovih iona.

pikogram – pg je oznaka za jedinicu mase i iznosi 10^{-12}

plastika – organski makromolekularni kemijski spojevi dobiveni polimerizacijom, polikondenzacijom, poliadicijom ili nekim drugim sličnim procesom iz niskomolekularnih tvari ili kemijskom izmjenom prirodnih makromolekula.

plastisol – poli(vinil-klorid) (PVC) u kojem je dodano 25-45% dodataka.

pleomorfizam – pojava u različitim oblicima, ovisno o uvjetima rasta.

PMTDI/MTDI (*engl. Provisional Maximum Tolerant Daily Intake*) (privremeni/ najveći tolerirajući dnevni unos) – najveća količina unosa nekog onečišćivača bez kumulativnog učinka. Vrijednost predstavlja prihvatljivu ljudsku izloženost kao rezultat prirodnoga staništa te tvari u hrani. U slučaju esencijalnih elemenata u tragovima, koji mogu, ujedno, biti i nepoželjan sastojak hrane, granica je izražena kao najmanja količina potreba prisutnog esencijalnog elementa i najviša količina privremenoga tolerirajućega dnevnoga unosa (PMTDI).

polimeri - organske makromolekule dobivene uspostavljanjem kemijskih veza s jednostavnijim molekulama organskih spojeva – monomera.

PP – polipropilen.

ppb – *parts per bilion* – odnosna jedinica koja označava odnos 1 : 10^9, a u SI sustavu jedinica može se prevesti na više načina, uvijek održavajući zadani odnos, npr.: µg/kg; µg/L, ng/mL…

ppm – *parts per milion* – odnosna jedinica koja označava odnos 1 : 10^6, a u SI sustavu jedinica može se prevesti na više načina, uvijek održavajući zadani odnos, npr.: mg/kg; mg/L, µg/mL…

ppt – *parts per trillion* 1 od triliona dijelova po masi.

PR toksin – mikotoksin, produkt metabolizma plijesni *Penicillium roqueforti.*

prihvatljivo do najviše dopuštene količine - ADI se izražava kao mg/kg tjelesne mase/danu. U posebnim slučajevima količina dodanog aditiva ograničena je samim tehnološkim svojstvima aditiva, a izražava se dodanom količinom aditiva u mg/kg ili mg/l hrane. Takav način izražavanja nije isto što i ADI, ali prekoračenje količine utječe na ADI.

protein (hrv. bjelančevina) - grupa organskih spojeva gdje su osnovne strukturne jedinice amino kiseline.

proteinurija – prisutnost bjelančevina u mokraći iznad fiziološke koncentracije (kod čovjeka više od 200 mg/24 sata).

PS – polistiren.

PS-HI – polistiren visoke žilavosti.

psihrofili – organizmi koji imaju optimalnu temperaturu rasta ispod 2°C.

psihrotrofi – mezofilni organizmi koji mogu rasti pri niskoj temperaturi.

PSP – Paralytic Shellfish Poisoning - paralitičko otrovanje školjkašima.

PU – poliuretan.

PVC – poli(vinil-klorid).

Q_m – ograničenja najviše dopuštene količine tvari u gotovome materijalu ili predmetu.

RASFF – (*engl. Rapid Alert System for Food and Feed*) sustav brzog uzbunjivanja za hranu i hranu za životinje.

reproduktivno toksične kemikalije - tvari i pripravci koji nakon udisanja, gutanja ili prolaska kroz kožu mogu prouzročiti ili povećati vjerojatnost pojave nenasljednih štetnih učinaka na potomstvo i/ili poremetiti muške ili ženske reproduktivne funkcije ili nakon gutanja, udisanja ili prolaska kroz kožu (doticaja s kožom) mogu štetno djelovati na plodnost, plod ili potomstvo.

R_fD - referentna doza.

ROS – *Reactive oxygen species* – reaktivni oblici kisika reaktivne su molekule koje sadrže kisikov atom, poput peroksida i kisikovih iona.

SAN – stiren/akrilonitrilna plastika.

sanitacija – uklanjanje mikroorganizama s pribora, opreme i površina sterilizacijom.

saprofiti – organizmi koji dobivaju nutrijente iz mrtve ili razgrađene biljne ili životinjske tvari.

Scalping - prijenos tvari iz sadržaja u ambalažu.

simbioza – zajednica dvaju različitih organizama, u kojoj oba imaju korist.

sinergizam – uzajamno djelovanje dvaju organizama, kod kojeg je zajednički učinak veći od zbroja učinka svakoga posebno.

sintrofizam – pojava kod koje veličina rasta jednog organizma ovisi o osiguranju metaboličkih faktora i nutrijenata.

SML – ograničenje specifične migracije identificirane toksične tvari.

specifična migracija – predstavlja migraciju identificirane toksične tvari koja može prijeći iz ambalaže u hranu.

spore – reproduktivne strukture u gljiva i aktinomiceta.

sporulacija – proces tvorbe spora.

SSP - polimerizacija u čvrstome stanju - *eng. solid state polymerization.*

stacionarna faza – faza rasta u kojoj je broj uginulih mikrobnih stanica jednak broju novonastalih.

stafilokoki – nepravilne, grozdaste nakupine bakterijskih stanica.

sterilizacija – proces uništavanja vegetativnih i sporogenih oblika.

štetna tvar – tvar štetna za ljudsko zdravlje ili okoliš, s dokazanim akutnim i kroničnim toksičnim učincima, vrlo nadražujuća, kancerogena, mutagena, nagrizajuća, zapaljiva i eksplozivna tvar, ili tvar koja u određenoj dozi i/ili koncentraciji ima takva svojstva. Nije namjerno dodana hrani, već je njena prisutnost u hrani posljedica postupaka tijekom proizvodnje.

štetne kemikalije jesu tvari i pripravci koji kod gutanja, u dodiru s kožom i udisanjem, mogu prouzročiti smrt ili vrlo teška akutna ili kronična oštećenja zdravlja.

TDI – vidi: *Tolerable Daily Intake*.

TEQ – ekvivalentna toksičnost.

termofili – organizmi koji imaju optimalnu temperaturu rasta između 50°C i 60°C.

The Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives *(JECFA)* – međunarodno znanstveno povjerenstvo kojim zajedno upravlja Svjetska organizacija za hranu i poljoprivredu Ujedinjenih naroda i Svjetska zdravstvena organizacija.

The World Health Organization *(WHO)* – Svjetska zdravstvena organizacija.

TM – tjelesna masa.

toksičnost – svojstvo neke tvari da u živom organizmu izaziva bolest, nenormalno ponašanje, kancerogene i genetičke promjene, fiziološke smetnje, fizičke deformacije, odnosno smrt.

toksikanti – sve kemijske tvari egzogenog podrijetla, uključujući lijekove, nutrijente, kontaminante, aditive, itd., koje mogu izazvati štetne posljedice u ljudskom organizmu, ovisno o dozi, osjetljivosti organizma i drugim okolnostima. Vidi 'toksin'.

toksikogenost – sposobnost tvorbe toksina.

toksin – toksikant prirodnog podrijetla. Proizvode ih živi organizmi (alge, plijesni, bakterije, biljke, životinje, gljive) i inherentno su štetnih osobina.

Tolerable Daily Intake *(TDI)* – preporučen dnevni unos opasne i štetne tvari.

Tolerable Weekly Intake *(TWI)* – preporučen tjedni unos opasne i štetne tvari.

transnacionalni onečišćivači okoliša – onečišćivači okoliša koji prelaze nacionalne granice.

Tremorgeni – skupina mikotoksina, prirodnih spojeva s neurotoksičkim svojstvima.

Trihoteceni – mikotoksini, za čiju su sintezu odgovorne plijesni iz roda *Fusarium*.

tvari – kemijski elementi ili njihovi spojevi u prirodnome stanju ili proizvedeni u proizvodnome procesu, uključujući i dodatke (aditive), koji su nužni za održavanje njihove stabilnosti, odnosno nečistoće, koje se pojavljuju tijekom proizvodnje zbog primijenjenoga proizvodnoga postupka. Pojam uključuje i polimerne tvari i one otopine tvari kod kojih bi uklanjanje otapala dovelo do kemijske promjene tvari ili imalo utjecaj na njezinu stabilnost.

TWI – vidi: *Tolerable Weekly Intake.*

twist off poklopci – univerzalni zatvarači sa zubima za staklene tegle, prikladni za vruća i hladna punjenja hrane i pića te pasterizaciju i sterilizaciju.

t-RNA – transfer RNA; vrsta molekule koja donosi aminokiseline na mjesto gdje se one ugrađuju u proteine.

UNICEF – United Nations Children´s Fund (Fond Ujedinjenih naroda za djecu).

vazodilatatorno djelovanje – opuštanje krvnih žila, s posljedicom sniženja krvnoga tlaka.

vazokonstriktorno djelovanje – stezanje krvnih žila, s posljedicom povišenja krvnoga tlaka.

VCM – Vinil-klorid monomer.

vrlo otrovne kemikalije – tvari i pripravci koji kod gutanja, u dodiru s kožom i udisanjem vrlo malih količina, mogu prouzročiti smrt ili vrlo teška akutna ili kronična oštećenja zdravlja.

VSP – Venerupin Shellfish Poisoning (venerupin otrovanje školjkašima).

VT – verotoksin.

WHO - *World Health Organization* – svjetska zdravstvena organizacija koordinacijsko je i odlučno tijelo za zdravlje, koje radi u okviru Ujedinjenih naroda. Daje smjernice za istraživanja na području zdravstva, postavlja norme i standarde temeljene na znanstvenim činjenicama.

ZEA – zearalenon, mikotoksin, estrogeni spoj, metabolit plijesni iz roda *Fusarium*.

zona inhibicije – površina bez mikrobnoga rasta.

Životopisi



dr. sc. Frane Delaš, red. prof.

Prehrambeno-biotehnološki fakultet, Zageb

Rođen 4.10.1947. u Šestanovcu. Gimnaziju je završio u Zagrebu. Nakon mature upisao studij Biotehnologije na Tehnološkome fakultetu Sveučilišta u Zagrebu. Godine 1971. zaposlio se kao tehnički suradnik na istome fakultetu. Diplomirao 1974., a od 1976. radio kao asistent. Magistrirao je 1985. te nakon toga zasniva radni odnos na Prehrambeno-biotehnološkome fakultetu Sveučilišta u Zagrebu u Zavodu za biokemijsko inženjerstvo, Laboratorij za opću mikrobiologiju i mikrobiologiju namirnica, gdje se i sada nalazi. Nakon obrane disertacije, pod naslovom Utjecaj odabranih parametara na rast plijesni *Aspergillus ochraceus* NRRL 3174 u mješovitoj kulturi i biosintezu okratoksina A, izabran je 1995. u znanstveno-nastavno zvanje docent. Za izvanrednoga profesora biran je 2000., za redovitoga 2004., a 2009. u trajno zvanje redovitoga profesora na istome fakultetu. Od 1999. do 2003. bio je prodekan za nastavu. Sada obnaša dužnost pročelnika laboratorija za opću mikrobiologiju i mikrobiologiju namirnica. Nositelj je više modula na preddiplomskome, diplomskome i poslijediplomskome studiju matičnoga fakulteta te voditelj znanstvenoga projekta MZOŠ-a. Uže područje znanstvenoga djelovanja jesu mikotoksini i mikrobiologija namirnica. Bio je mentor 58 diplomskih radova, 8 magistarskih i 3 doktorska rada. Sudjelovao je na 68 znanstvenih i stručnih skupova u zemlji i inozemstvu. Objavio je 34 znanstvena rada te je koautor dvaju sveučilišnih udžbenika. Od 1992. član je Hrvatskoga mikrobiološkoga društva, od 1996. Hrvatskoga društva za biotehnologiju, od 1997. Hrvatskoga društva prehrambenih tehnologa, biotehnologa i nutricionista, a od 2007. Znanstvenog odbora za biološke, kemijske i fizikalne opasnosti Hrvatske agencije za hranu.



dr. sc. Đurđa Vasić-Rački, red. prof.

Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zageb

Rođena u Zagrebu 7. srpnja 1946. Maturirala u Zagrebu 1965. Na Tehnološkome fakultetu diplomirala 1971., magistrirala 1976. te 1981. doktorirala tezom Biokatalitička oksidacija etanola. U Zavodu za reakcijsko inženjerstvo i katalizu od 1971. je asistentica, od 1983. docentica, od 1987. izvanredna te od 1992. redovita profesorica, a od 1997. redovita profesorica u trajnome zvanju u području tehničkih znanosti, polje kemijskog inženjerstva. Godine 1985./86. bila je gost-istraživač u Institutu za biotehnologiju 2 Istraživačkoga centra u Jülichu, SR Njemačka.

Znanstveno se bavi područjem biokemijskog inženjerstva, a posebna joj je specijalnost enzimsko reakcijsko inženjerstvo i biokataliza. Objavila je 37 znanstvenih radova u časopisima citiranim u CC, 34 u ostalim časopisima te 24 u zbornicima radova. (Su)autorica je 4 poglavlja u knjigama. Voditeljica je 4 domaćih i 3 međunarodna znanstvena projekata.

Članica uredništva časopisa Chemical and Biochemical Engineering Quaterly od 1986., članica uredništva časopisa Acta Chimica Slovenica od 1996., članica uredništva časopisa Engineering in Life Science od 2000. do 2005., članica uredništva časopisa Bioprocess and Biosystem Engineering od 2006., ekspertica Europske komisije i evaluatorica europskih znanstvenih projekata od 2005.

Između ostalih nagrada i odličja, nagrađena Državnom nagradom za znanost 2005. i Priznanjem Akademije tehničkih znanosti Hrvatske 2007.



dr. sc. Kata Galić, red. prof.

Prehrambeno-biotehnološki fakultet, Zageb

Prof. dr. sc. Kata Galić diplomirala je 1982. na Prehrambeno-biotehnološkome fakultetu, magistrirala 1985., a doktorirala 1989. godine iz područja Biotehničkih znanosti, polje Biotehnologija. Izborom u zvanje docentice (1995.-1998.) sudjeluje u dodiplomskoj (Fizikalna kemija, Ambalaža i Korozija i zaštita materijala) i nastavi na poslijediplomskim studijima (Dostignuća u pakiranju hrane, Ambalažni materijali). Godine 1998. izabrana je u nastavno zvanje izvanredni profesor, u lipnju 2001. za redovitoga profesora i 2006. za redovitoga profesora u trajnome zvanju. Od 2005. koordinatorica je modula na prediplomskim (Trajnost upakiranih proizvoda), diplomskim (Pakiranje hrane, Odabrana poglavlja u pakiranju hrane) i poslijediplomskim studijima (Ambalažni materijali i pakiranje hrane, Dostignuća u pakiranju hrane, Sigurnost upakirane hrane, Food packaging). Aktivna je sudionica međunarodnih (Tempus, EU-FP6, bilateralni projekt s Kinom) i nacionalnih (8) znanstvenih i stručnih (8) projekata, kao voditeljica (6) ili suradnica (16). Istraživački rad prof. dr. sc. Kate Galić obuhvaća karakterizaciju permeacijskih svojstava polimera i utjecaj različitih čimbenika na promjenu njihovih barijernih svojstava. Voditeljica je 31 diplomskog, 3 magistarska i 1 doktorskoga rada. Koautorica je dvaju sveučilišnih udžbenika. Bila je prodekanica za znanstvenu međunarodnu suradnju PBF-a (2001.-2003.); predstavnica je PBF-a za međunarodnu suradnju s *Institute of Food Technologists*, USA. Članica je nekoliko međunarodnih društava: *the Royal Society of Chemistry* (UK), *the Institute of Food Technologists* (USA). Članica je izvršnog odbora *the European Federation of Food Science and Technology* (EFFoST) i članica radnih skupina unutar svjetskoga društva - *the International Union of Food Science and Technology* (IUFoST).



prof. dr. sc. Tomislav Klapec

Prehrambeno-tehnološki fakultet, Osijek

Rođen 24.8.1968. u Osijeku, u obitelji Marije (Kalmar) i Krešimira Klapeca. Osmogodišnju školu završio u Osijeku te upisao srednju kemijsku školu (Š. C. Ruđer Bošković, Osijek). Nastavio je školovanje na Prehrambeno-tehnološkome fakultetu u Osijeku, gdje je diplomirao 1994. godine s odličnim uspjehom. Po završetku studija, prihvatio je radno mjesto na istome fakultetu, u svojstvu znanstvenoga novaka na projektu Ministarstva znanosti i tehnologije, čija je voditeljica bila prof. dr. sc. M. L. Mandić. Magistrirao je 1997. godine na Prehrambeno-biotehnološkome fakultetu u Zagrebu (naslov rada: Procjena dnevnog unosa selena hranom) te doktorirao 2001. godine na Prehrambeno-tehnološkome fakultetu u Osijeku (naslov rada: Uloga unosa selenija hranom u etiologiji endemske nefropatije). U dva je navrata bio na znanstvenom usavršavanju u inozemstvu (1995.: TU, Graz; 2003.: BOKU, Wien), uz upoznavanje s uređajima i tehnikama koji se koriste u analizi mikroelemenata. Voditelj je jednoga znanstveno-istraživačkoga projekta Ministarstva znanosti i tehnologije. Bio je voditelj jednoga tehnologijskoga projekta i nositelj poticajnoga projekta za mlade znanstvenike. Sudjelovao u provedbi više znanstveno-istraživačkih, tehnologijskih i VIP projekata, predsjednik je Katedre za biokemiju i toksikologiju na matičnome fakultetu te nositelj kolegija Toksikologija hrane (preddiplomski studij), Prehrambena biokemija, Opasnosti vezane uz hranu (diplomski studij) i Odabrane teme iz toksikologije hrane (poslijediplomski studij). Dosad je, kao suautor, objavio knjigu, sedamnaest znanstvenih radova a1 kategorije te sudjelovao na većem broju domaćih i međunarodnih znanstvenih skupova. Dobitnik je državne nagrade za znanost za 1998. godinu u kategoriji znanstvenih novaka za područje biotehničkih znanosti.



mr. sc. Dubravka Kipčić

Hrvatski zavod za javno zdravstvo, Zagreb

Rođena u Zagrebu 6.listopada 1951., gdje je završila osnovnu školu i gimnaziju. Nakon završene gimnazije, upisala Farmaceutsko-biokemijski fakultet Sveučilišta u Zagrebu, na kojem je diplomirala 3.3.1975. Iste je godine počela raditi u Hrvatskome zavodu za javno zdravstvo i upisala poslijediplomski studij iz analitičke kemije na Prirodoslovno-matematičkome fakultetu.

Godine 1995. upisala poslijediplomski studij iz Toksikologije, također na Prirodoslovno-matematičkome fakultetu i obranila magistarski rad pod naslovom Praćenje onečišćenja mesa i ribe kloriranim ugljikovodicima u RH, čime je stekla pravo na akademski stupanj magistar prirodnih znanosti iz polja Biologija - grana Toksikologija.

Zaposlena u Hrvatskome zavodu za javno zdravstvo kao voditeljica Odsjeka za pesticide. Članica Znanstvenog odbora za biljno zdravstvo Hrvatske agencije za hranu, Tehničkog odbora Hrvatskog zavoda za norme, Povjerenstva za pesticide MPRRR.



mr. sc. Marijan Katalenić

Hrvatski zavod za javno zdravstvo, Zagreb

Marijan Katalenić rođen je u Zagrebu 1951. godine. Završio je Prehrambeno biotehnološki fakultet u Zagrebu i diplomirani je inženjer biotehnologije. Magistrirao je iz područja Zdravstvene ekologije na Medicinskome fakultetu u Zagrebu. Radi 30 godina u Hrvatskome zavodu za javno zdravstvo u Zagrebu, u Službi za zdravstvenu ekologiju, na području prehrambenih aditiva. Sada je voditelj Odjela za zdravstvenu ispravnost hrane, u kojem se nalazi 10 Odsjeka za analizu zdravstvene ispravnosti i kvalitete hrane. Vodi i Odsjek za prehrambene aditive.

Sudjelovao na međunarodnoj edukaciji iz područja kontroliranog ozračivanja namirnica i predmeta opće uporabe u Wageningenu, Nizozemska, 1986. godine, kao i na nizu međunarodnih radionica iz područja hrane.

Bio je predstavnik RH u Codex Alimentarius Commision, Codex Committee on Method of Analysis and Sampling, sa sjedištem u Budimpešti od 1994. godine. Sudjeluje u izradi zakona i pravilnika iz područja hrane, posebno prehrambenih aditiva i štetnih tvari. Sudjelovanje se odnosi i na izradu horizontalnih i vertikalnih propisa u povjerenstvima Ministarstva zdravstva i socijalne skrbi, Ministarstva poljoprivrede, ribarstva i ruralnoga razvoja te HGK-a. Bio je član pregovaračkoga tima za pristupanje EU poglavlja 11 i poglavlja 12, Brussels 2006. godine.

Sudjeluje u raznim projektima, a posljednji projekt koji je u tijeku (2010.) je Procjena i analiza sigurnosti prehrambenih aditiva.

Ima objavljenih preko 100 stručnih radova iz područja zdravstvene ispravnosti hrane, 4 znanstvena rada, koautor je 4 knjige i autor jedne knjige te je sudjelovao na znanstvenim i stručnim skupovima u Hrvatskoj i izvan Hrvatske.



Nino Dimitrov, dipl. ing.

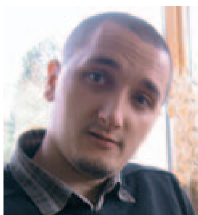
Hrvatski zavod za javno zdravstvo, Zagreb

Nino Dimitrov rođen je 1974. godine u Zagrebu, gdje je završio osnovnu školu i srednju kemijsko-geološko tehničku školu.

Godine 2002. diplomirao je na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, smjer kemijsko-tehnološki organski procesi. Godine 2007. diplomirao je na Interdisciplinarnome poslijediplomskome specijalističkome studiju Ekoinženjerstvo Sveučilišta u Zagrebu te obranio završni rad pod nazivom Uporaba drvno-plastomernih kompozita. Godine 2009. upisao je poslijediplomski doktorski studij Inženjerska kemija na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu. Od 2004. godine, unutar Službe za zdravstvenu ekologiju HZJZ-a, radi na mjestu stručnoga suradnika u Odjelu za predmete opće uporabe i medicinske proizvode, gdje je zadužen za područje ispitivanja zdravstvene ispravnosti materijala i predmeta koji dolaze u neposredan dodir s hranom.

Sudjeluje u izradi svih propisa vezanih za područje materijala i predmeta koji dolaze u neposredan dodir s hranom.

Član je od 2005. pregovaračkoga tima pri usklađivanju zakonodavstva RH s pravnom stečevinom EU – kao član podskupina za područje materijala i predmeta koji dolaze u neposredan dodir s hranom te Radne skupine za izradu Pravilnika o predmetima i materijalima koji dolaze u neposredan dodir s hranom i član je tehničkog odbora za norme u području HZN/TO 34/PO2. Od 2010. godine član je ocjenjivačkoga suda za odabir najbolje ambalaže u RH, koju svake godine bira Institut za ambalažu i tiskarstvo (IAT). Član je Organizacijskog odbora godišnjih stručnih sastanaka zdravstvenih ekologa u organizaciji Sekcije za zdravstvenu ekologiju HFD-a i Hrvatskoga zavoda za javno zdravstvo.



Bojan Šarkanj, dipl. ing.

Prehrambeno-tehnološki fakultet,
Osijek

Rođen 11.10.1984. u Čakovcu. Završio je srednju školu u Prelogu kao prehrambeni tehničar i, zatim, 2003. upisao Prehrambeno – tehnološki fakultet u Osijeku. Tijekom studija dobio Rektorovu nagradu za seminarski rad. Diplomirao je 2007. s temom Sinteza i dizajn novih tiadiazina s kumarinskom jezgrom. Iste se godine zapošljava u Zavodu za ispitivanje hrane i prehrane, kao znanstveni novak na projektu Sinergističke smjese u antifungalnoj i antimikotoksikogenoj zaštiti hrane, gdje i danas radi. Aktivno radi na projektu i sudjeluje na domaćim i međunarodnim znanstvenim skupovima. Dobitnik FEMS-ove stipendije (Young Scientist Meeting Grant) za međunarodni kongres. Član je Povjerenstva za promidžbu Prehrambeno–tehnološkoga fakulteta i Hrvatskoga toksikološkoga društva.



Hrvatska agencija za hranu (HAH)
Ivana Gundulića 36b, 31000 Osijek
www.hah.hr
Besplatni telefon za potrošače: 0800 0025
E-mail: info@hah.hr
Fax:+385(0)31 21 49 01





Hrvatska agencija za hranu (HAH)
Ivana Gundulića 36b, 31000 Osijek
www.hah.hr
Besplatni telefon za potrošače: 0800 0025
E-mail: info@hah.hr
Fax:+385(0)31 21 49 01

Cijena: 180,00 kn

